This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

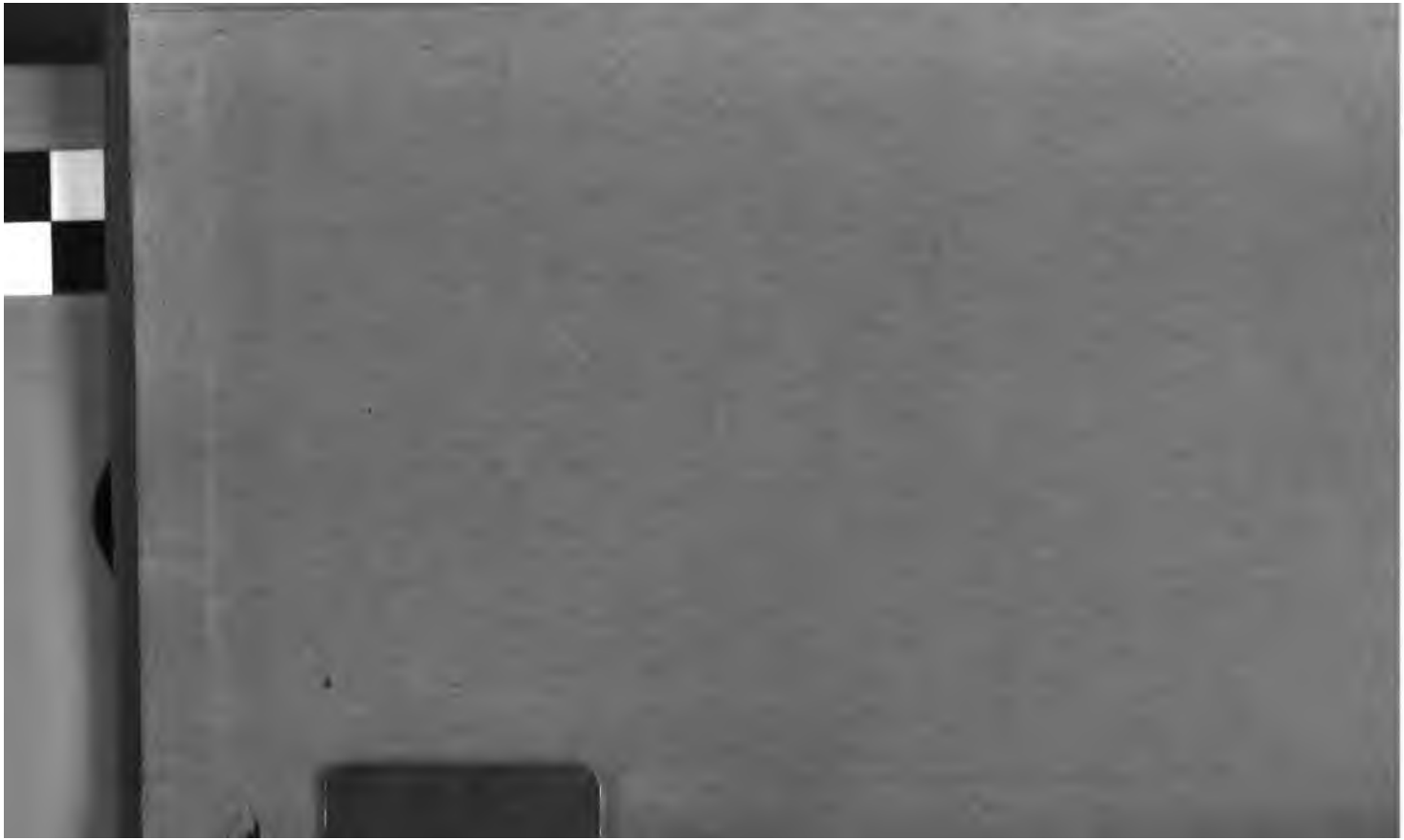
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06907009 6



Journal
Page

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU HALLE.

JAHRGANG 1849.

ERSTER BAND.

LEIPZIG 1849.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU HALLE.

SECHS UND VIERZIGSTER BAND.

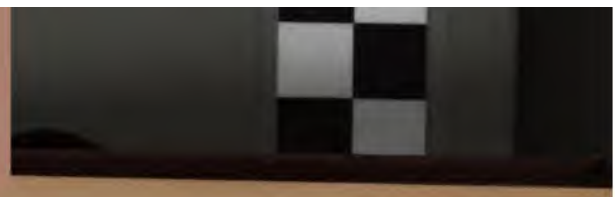
UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BIRNER, BOTHE, DOEBEREINER, EINBRODT, HERMANN, HIRZEL, v. KOBELL, FÜRSTEN ZU SALM-HORSTMAR, WAGNER.

LEIPZIG 1849.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX TILDEN FOUNDATIONS.

Inhalt des sechs und vierzigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

		Seite
I.	Ueber die Farbstoffe des Krapps. Von James Higgin . .	1
II.	Einige Bemerkungen über die von Stenhouse in der Roccella tinctoria und Evernia Prunastri entdeckten Substanzen. Von Eduard Schunck	18
III.	Untersuchung eines chinesischen Wachses. Von B. C. Brodie.	30
IV.	Ueber das Furfurol. Von A. Cahours	45
V.	Ueber die gechlorten und gebromten Alkaloïde. Von A. Laurent	52
VI.	Ueber die phosphorescirende Substanz der Fische und über das Leuchten des Meeres. Von Matteucci	63

Zweites Heft.

VII.	Ueber die Verbindungen des Siliciums. Von Isidor Pierre.	65
VIII.	Ueber ein natürlich vorkommendes Kieselerdehydrat aus Algier. Von Mr. Salvétat	79
IX.	Untersuchung über die chemische Einwirkung einiger Säuren und einiger sauren Salze auf das Quecksilberchloramid (weissen Praecipitat.) Von C. Kossmann	81
X.	Analyse eines durch reichlichen Manganoxydgehalt ausgezeichneten Kalktuffes. Von H. Birner	91
XI.	Mineralogische Notizen.	
	1) Baulit von Krabbla	93
	2) Eisenmulm von „Alte Birke“ bei Siegen	94
	3) Speiskobalt von Riechelsdorf	—
	4) Uranit	95
	5) Calcit von Sangerhausen	—
	6) Magnesit aus Griechenland	96
	7) Cimolit von Alexandrowsk	97
	8) Wolkonskoit von Okhansk	—
	9) Quecksilber in Tyrol	—
XII.	Die Verbindungen der Schwefelsäure mit Wasser. Von A. Bineau	98
XIII.	Ueber den Ammongehalt der atmosphärischen Luft. Von R. Fresenius	100
XIV.	Zusammensetzung des Wassers des mittelländischen Meeres an den französischen Küsten. Von J. Usiglio	106
XV.	Meerwasser aus verschiedenen Tiefen. Von Jackson . .	110
XVI.	Ueber das flüssige Stickstoffoxyd. Von J. Dumas . . .	—
XVII.	Sauerstoff als Arzneimittel	113
XVIII.	Ueber die Löslichkeit des Fluorcalciums in Wasser bei 15°. Von Georg Wilson	114
XIX.	Ueber die Gegenwart des Kupfers in dem menschlichen Blute. Von Deschamps	115
XX.	Notizen	116
XXI.	Preisaufgabe der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien	124
	Literatur	128

Drittes Heft.

		Seite
XXII.	Ueber die Function der rothen Blutkörperchen und den Process der Arterialisation. Von H. Owen Rees . .	129
XXIII.	Untersuchung der Ochsengalle. Von Adolph Strecker	137
XXIV.	Neue Beobachtungen über die freiwillige Zersetzung der Rindsgalle. Von Prof. Dr. Buchner	147
XXV.	Buttersäure in den Früchten des Seifenbaums (Sapindus saponaria) nebst einigen Bemerkungen über die flüchtigen Säuren der Tamarinden. Von Dr. v. Gorup-Besanez in Erlangen	151
XXVI.	Guanin ein wesentlicher Bestandtheil gewisser Secrete wirbelloser Thiere. Von Dr. Fr. Will und Dr. E. v. Gorup-Besanez in Erlangen	153
XXVII.	Ueber die Bildung von künstlichem Rautenöle aus Leberthran. Von Dr. Rudolf Wagner in Leipzig	155
XXVIII.	Ueber zwei neue Verbindungen von Phosphorsäure und Aether. Von F. Voegeli	157
XXIX.	Ueber zwei neue Verbindungen der Amylreihe. Von Ossian Henry	160
XXX.	Ueber die neutralen Salze der Harnsäure	163
XXXI.	Ueber salpetersaure Talkerde und die „Alkoholate" genannten Verbindungen	165
XXXII.	Ueber Furfurol. Von J. W. Döbereiner	167
XXXIII.	Auffindung von Chloroform im Blute	170
XXXIV.	Wassergehalt des phosphorsauren Natrons. Von R. F. Marchand	172
XXXV.	Colorimetrische Kupferprobe	174
XXXVI.	Vivianit in einem Knochen	181
XXXVII.	Uranprobe	182
XXXVIII.	Arvaer Meteoreisen	183
XXXIX.	Ueber das dreifach-chromsaure Kali. Von Dr. F. Bothe.	184
XL.	Ueber den orbicularen Diorit von Corsica. Von A. Delesse.	187
XLI.	Durchdringung der Gase durch feste Körper. Von Louyet.	189
XLII.	Ueber Stickstoffbestimmung. Von C. Nöllner	190
XLIII.	Entzündung von Schiesspulver unter Wasser	191
	Literatur	192

Viertes Heft.

XLIV.	Versuche über die nothwendigen Aschenbestandtheile einer Pflanzen-Species. Vom Fürsten zu Salm-Horstmar.	193
XLV.	Analyse der Asche eines Heuschobers	212
XLVI.	Ueber sogenannte Nassgallen (Slaniska) in Mähren, Bitterwasser, und das Wasser eines artesischen Brunnens in Wien.	214
XLVII.	Untersuchungen russischer Mineralien. Von R. Hermann.	222
XLVIII.	Darstellung des Nickels und des Kobalts. Von Louyet.	244
XLIX.	Die pyrophosphorsauren Salze	247
L.	Ueber die nachtheiligen Einwirkungen von Salzlösungen und hauptsächlich von Urin auf das Eisen in Gebäuden. Von J. Persoz	251
LI.	Veränderung in der Structur des Eisens	—
LII.	Ueber einige Producte der Einwirkung von Alkalien und Säuren auf das Aldehyd	252
LIII.	Ueber den Schwefelgehalt der Gallen einiger Thiere .	255
	Verbesserungen	256

Fünftes Heft.

		Seite
LIV.	Ueber die Producte der Sodafabrication. Von John Brown.	257
LV.	Ueber eine arithmetische Controle von Analysen und daraus abgeleiteten Formeln. Von Paul Einbrodt	279
LVI.	Ueber die Zusammensetzung der Luft in eingeschlossenen Räumen, in denen zum Theil Menschen, zum Theil Pferde geathmet haben, und über die Ventilation derselben. Von J. L. Lassaigne	287
LVII.	Untersuchung des Imperatoriaöles. Von H. Hirzel . . .	292
LVIII.	Ueber die Verbindungen des Kamphers. Von A. Bineau.	296
LIX.	Ueber die chemische Constitution der Säuren der Reihe $(C_2H_2)nO_4$ und der unter dem Namen „Nitrile" bekannten Verbindungen. Von Frankland und Kolbe	301
LX.	Ueber die Zersetzungsproducte des Cyanäthyls durch Einwirkung von Kalium	304
LXI.	Ueber eine neue Anwendung des Schwefelwasserstoffs bei der Analyse. Von Ebelmen	305
LXII.	Analyse der Soole von Wittekind bei Halle. Von O. L. Erdmann	313
LXIII.	Ueber Dolomit	317
LXIV.	Ueber die salpetrigsauren Salze	318

Sechstes Heft.

LXV.	Ueber die Einwirkung eines Gemenges von rauchender Schwefelsäure mit rauchender Salpetersäure auf organische Substanzen. Von August Cahours	321
LXVI.	Laurent's und Gerhardt's stöchiometrische Bezeichnungsweise. Von Ch. Gerhardt	353
LXVII.	Ueber die Veränderungen der Weinsäure und Traubensäure in der Wärme. Von A. Laurent und Ch. Gerhardt.	360
LXVIII.	Ueber das Peucedanin. Von Dr. Ferdinand Bothe .	371
LXIX.	Ueber die Umwandelung des äpfelsauren Kalkes in Bernsteinsäure. Von Dessaignes	380
LXX.	Beiträge zur Kenntniss des Kreatins und Kreatinins . .	382
LXXI.	Ueber die Constitution des Taurins und einen damit isomeren Körper	383
LXXII.	Harnstoff im Auge	384
	Literatur	—

Siebentes Heft.

LXXIII.	Nachträgliche Bemerkung über die Condensation der Wasseratome in der Schwefelsäure. Von Carl Friedrich Naumann	385
LXXIV.	Untersuchungen russ. Mineralien. Von R. Hermann.	387
LXXV.	Ueber die Zusammensetzung des Goldes aus Californien. Von H. Henry	405
LXXVI.	Ueber das Vorkommen des vanadinsauren Kupferoxydes und des Mangankupfers bei Friedrichsrode am Thüringer Wald	408
LXXVII.	Ueber natürliches zweifach-kohlensaures Ammoniak .	409
LXXVIII.	Ueber eine neue Verbindung von Borsäure mit Natron und die wahrscheinliche Bildungsweise der natürlichen Borsäure	410

		Seite
LXXIX.	Ueber die Scheidung des Nickels und Kobalts . . .	412
LXXX.	Versuch zur Darstellung von Manganoxydsalzen . .	413
LXXXI.	Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure, der Talkerde und der Alkalien, als Beitrag zur Bestimmung der unorganischen Bestandtheile der Vegetabilien	414
LXXXII.	Analyse einer Mineralquelle bei Halle. Von R. F. Marchand	427
LXXXIII.	Ueber die künstliche Pectinsäure. Von Sacc . . .	430
LXXXIV.	Bestimmungen des Verhältnisses, in welchem der Schwefel in seinen zwei verschiedenen Formen in den schwefel- und stickstoffhaltigen organischen Verbindungen enthalten ist	440
LXXXV.	Ueber das Carbothialdin	441
LXXXVI.	Ueber die Einwirkung des Lichtes auf Jodbleistärke.	442
LXXXVII.	Ueber eine arsenikhaltige organische Verbindung aus Buttersäure	443
LXXXVIII.	Ueber die quantitative Bestimmung des Harnstoffes .	444
LXXXIX.	Ueber die Bildung von Harnstoff und Schwefelcyan aus Knallsäure	445
XC.	Ueber die chemische Constitution des Cholesterins .	446
XCI.	Ueber die Einwirkung des Chloroforms auf die Sinnpflanze (Mimosa pudica). Von Prof. Marcet in Genf.	447

Achtes Heft.

XCII.	Ueber einige neue gechlorte Derivate der Benzoësäure. Von Eduard St. Evre	449
XCIII.	Ueber die Verbindung des Platins mit dem Nicotin. Von Raewsky	470
XCIV.	Ueber eine neue Bildungsweise der Baldriansäure. Von Salvétat	475
XCV.	Ueber das Uebergehen des phosphorsauren und kohlensauren Kalkes in die Pflanzenorgane, und über den Einfluss der Kalksalze auf den Keimungs- und Vegetationsprocess. Von J. L. Lassaigne	479
XCVI.	Ueber den Skolopsit, ein neues Sulfat-Silicat. Von Prof. v. Kobell	484
XCVII.	Ueber die Bestimmung des Arseniks mittelst schwefliger Säure. Von Prof. v. Kobell	491
XCVIII.	Ueber die Mineralspecies mit vicarirenden Mischungstheilen und über die Molecular-Gemenge. Von Prof. v. Kobell	494
XCIX.	Ueber die Zusammensetzung der Milch zu verschiedenen Zeiten des Melkens und über den Nutzen des fractionirten Melkens für die Buttererzeugung. Von Julius Reiset.	500
C.	Methode zur Bestimmung der Blutmenge im Organismus.	507
CI.	Ueber neutrales schwefelsaures Aethyloxyd und dessen Zersetzungsproducte mit Wasser	508
CII.	Ueber das Flavin, ein neues sauerstoffhaltiges Alkaloïd. Von Laurent und Chancel	509
CIII.	Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Ammoniumplatinchlorid. Von Laurent und Gerhardt	511

I.

Ueber die Farbstoffe des Krapps.

Von

James Higgin.

(Philosoph. Magaz XXXIII, p. 282.)

Meine Untersuchungen über den Krapp gaben mir dieselben Resultate, welche Schunck in einer neuerdings herausgegebenen Abhandlung*) veröffentlichte; der Krapp enthält nämlich drei isolirt darzustellende Farbstoffe: das Xanthin, einen gelben, das Rubiacin, einen orangegelben, und das Alizarin, einen rothen Farbstoff. Dass diesem letzteren allein die färbenden Eigenschaften des Krappes zuzuschreiben seien, ist eine Ansicht, die ich nicht theilen kann. Die gegenwärtige Abhandlung hat zum Zweck, zu zeigen, dass unter gewissen Umständen auch die beiden andern Farbstoffe von grossem Einflusse auf die färbenden Eigenschaften des Krappes sind.

Ich glaube, dass die Differenz unserer Resultate nur in dem einen Falle von der Anwendung des siedenden Wassers zur Ausziehung dieser Stoffe und in dem anderen von der Anwendung kalten oder lauen Wassers herrührt, da die Temperatur von eigenthümlichem Einflusse auf die Producte der Extraction ist.

Ich führe nun die Methode an, die ich zur Ausziehung eines jeden dieser drei Farbstoffe anwendete, und bemerke, dass dieselben in ihren Eigenschaften nur wenig von den von Schunck beschriebenen abweichen. Ich will ferner zeigen, dass unter Bedingungen, unter welchen der Krapp zur Färberei angewendet wird, in demselben Reactionen stattfinden, die,

*) D. Journal, XLV, 286.

so viel mir bekannt ist, bis jetzt noch nicht beschrieben worden sind.

Ich brachte Krapp (holländischen, französischen oder türkischen) auf ein baumwollenes Filter und wusch denselben mit siedendem Wasser, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos und fast ohne Geschmack war. Ich vermeide, den Krapp mit Wasser zu sieden, da sich dann in dem Auszuge Substanzen finden, welche in normalem Krapp nicht vorkommen und als Zersezzungsproducte zu betrachten sind, die Einwirkung muss deshalb sehr schnell vor sich gehen. Der Auszug mit heissem Wasser wurde nach dem Erkalten mit Schwefelsäure angesäuert, wodurch ein flockiger Niederschlag entstand, der auf einem Filter gesammelt wurde. Der Niederschlag enthält Rubiacin und Alizarin, mit etwas Pektin gemengt. Das dunkelgelbe Filtrat enthält sämmtliches Xanthin, geringe Spuren von Alizarin und Rubiacin, etwas Zucker und die verschiedenen organischen und unorganischen Salze.

Das Filtrat wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt und eine kleine Menge Thonerdehydrat hinzugesetzt, die Mischung wurde darauf ungefähr eine halbe Stunde lang bei 55° digerirt und dann filtrirt; auf diese Weise werden die Spuren von Rubiacin und Alizarin entfernt und das Xanthin bleibt zurück, wenn nicht zu viel Thonerde angewendet worden ist. Zu dem Filtrat wird Barytwasser gesetzt, um die Phosphor- und Schwefelsäure zu entfernen, und nach Abscheidung der Barytsalze eine hinreichende Menge basisch-essigsaures Bleioxyd hinzugefügt, um das Xanthin auszuscheiden; zu gleicher Zeit scheidet sich etwas Bleichlorid und ein organisches Salz mit aus. Der rothe Lack wird mit etwas kaltem Wasser gewaschen, um das Bleichlorid und den Zucker zu entfernen, darauf in Wasser zertheilt und durch die Flüssigkeit ein Strom Schwefelwasserstoffgas geleitet; das Xanthin fällt mit dem Schwefelblei nieder. Man bringt den Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn zuerst, zur Entfernung der organischen Säuren, mit kaltem Wasser, kocht ihn darauf mit Wasser und filtrirt. Das Xanthin löst sich mit schön gelber Farbe. Die Lösung wird im Wasserbade bis zur Sirupsconsistenz abgedampft, wenn es nöthig sein sollte, mit Baryt neutralisirt, vollständig abgedampft und die trockene Masse mit absolutem Alko-

hol ausgezogen. Es löst sich reines Xanthin, das durch Abdampfen bis zur Trockne erhalten werden kann.

Das auf diese Weise erhaltene Xanthin bildet eine dunkelbraune, gummiartige, zerfliessliche Masse, die sich in Wasser vollständig löst; die Lösung ist bei hinreichender Verdünnung von sehr schöner gelber Farbe. Sie ist von eigenthümlich bitterem Geschmack ohne adstringirenden oder süsslichen Beigeschmack, sie löst sich leicht in Alkohol, wenig in Aether und ist in Alkalien mit purpurrother Farbe löslich. Alaun scheidet aus der Lösung einen dunkelrothen Lack ab, welchen man auch erhalten kann, wenn zu der wässrigen Lösung eine hinreichende Menge von Thonerdehydrat gesetzt wurde. Säuren machen die Lösung etwas heller, bewirken aber keinen Niederschlag. Wird die wässrige Lösung mit etwas Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure bis zum Sieden erhitzt, so fällt ein grünes Pulver nieder; an dieser Eigenschaft ist das Xanthin zu erkennen. Ist die Lösung concentrirt und wird dieselbe durch eine der genannten Säuren angesäuert, so wird sie selbst in der Kälte grün. Trocknes Xanthin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön orangegelber Farbe; beim Erhitzen geht dieselbe mehr in's Carmoisinrothe über; auf Zusatz von Wasser schlägt sich der Farbstoff in gelben Flocken nieder, die sich leicht in Ammoniak lösen, die Lösung ist von schön carmoisinrother Farbe und weit schöner als die der Lösung des ursprünglichen Xanthins in Ammoniak. Diese Flocken hatten, so weit als ich dieselben untersuchte, die Eigenschaften des Rubiacins. Wird die Lösung in Schwefelsäure ungefähr eine Stunde lang erhitzt, so wird sie braun, auf Zusatz von Wasser fällt ein braunes Pulver zu Boden, das sich nicht in Ammoniak löst und durch dasselbe auch nicht gefärbt wird. Xanthin wird durch Bleizuckerlösung nicht, wohl aber vollständig durch Bleiessig gefällt, die Verbindung löst sich wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser, leicht aber in Essigsäure. Beim Erhitzen schmilzt Xanthin, schwärzt sich und bläht sich zu einer voluminösen Kohle auf, welche, ohne Rückstand zu hinterlassen, verbrennt. Mit gebeiztem Zeuge auf die gewöhnliche Weise behandelt, giebt reines Xanthin wenig oder keine Färbung, es erzeugt nur die Thonerde eine orangegelbe Farbe.

Der durch Schwefelsäure in dem wässrigen Auszuge erzeugte

Niederschlag wurde zuerst mit schwefelsäurehaltigem Wasser und darauf mit etwas reinem Wasser gewaschen. Darauf wurde derselbe mit einem gleichen Gewichte Kreide gemengt und die Mischung wiederholt mit Wasser gekocht und filtrirt, bis das anfänglich dunkelgefärbte Filtrat schwach roth war; die gemischten Lösungen wurden mit Schwefelsäure angesäuert, der dadurch entstandene grünlich-gelbe Niederschlag gesammelt, zur Entfernung der Säure mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst, die Lösung wurde darauf bis zum vierten Theile abgedampft und dann ein gleiches Volumen Wasser hinzugesetzt. Das niedergeschlagene Rubiacin wurde in siedendem Alkohol gelöst und aus der Lösung krystallisirt. Es hat folgende Eigenschaften: es löst sich wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser, die Lösung ist bernsteingelb gefärbt, es ist leicht in Alkohol und Aether löslich. Eine siedende Alaunlösung löst es auf und giebt eine helle orangegelbe Lösung ohne Stich in's Rothe; beim Erkalten wird diese Lösung nicht gefällt, wenn nicht eine reichliche Menge von Alizarin aufgelöst ist, in welchem Falle das Rubiacin niedergeschlagen wird. Schwefelsäure fällt es aus der Alaunlösung vollständig in grüngelblichen Flocken. Die Lösung in Alkalien ist schön carmoisinroth, ähnlich der Orseille. Concentrirte Schwefelsäure löst es leicht auf und giebt eine schön orangegelbe Lösung, durch Wasser wird es daraus unverändert gefällt. Wird die Lösung einige Zeit lang erhitzt, so färbt sie sich braun; Wasser fällt dann ein feines braunes Pulver, das keine färbenden Eigenschaften besitzt. Rubiacin ist sowohl in angesäuertem, als in reinem Wasser wenig löslich und bildet mit Kalk eine sehr leicht lösliche Verbindung. In einer durch Ammoniak alkalisch gemachten Lösung von schwefelsaurem Ammoniak ist das Rubiacin in der Wärme löslich. Durch diese Methode lässt sich das Rubiacin von dem Alizarin trennen, da letzteres in dieser Flüssigkeit bei gleicher Temperatur völlig unlöslich ist. Rubiacin lässt sich längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure ohne Veränderung kochen. Eine siedende Lösung von chlorsaurem Kali ist ohne Einwirkung auf dasselbe. Das Rubiacin schmilzt beim Erhitzen, schwärzt sich und giebt orangegelbe Dämpfe, die sich zu einer krystallinischen Masse condensiren. Gebeiztes Zeug, auf die gewöhnliche Weise mit Rubiacin behandelt, färbt sich *nicht*.

Das Alizarin ist nach der Abscheidung des Rubiacins in der kreidigen unlöslichen Substanz enthalten. Diese Masse wird bei gelinder Wärme mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt, nach dem Erkalten filtrirt, der Rückstand mit verdünnter Säure behandelt und dann zur Entfernung der Säure mit Wasser gewaschen; Alizarin bleibt zurück und kann durch Krystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden. In grösserer Menge lässt es sich aus dem Krapp erhalten, wenn derselbe zuerst mit siedendem Wasser behandelt wird. Der gewaschene Krapp enthält hauptsächlich Alizarin mit einer geringen Menge von Rubiacin. Derselbe wird drei oder vier Mal mit einer schwachen Lösung von Alaun gekocht, um das Rubiacin abzuscheiden, darauf mit einer concentrirten Alaunlösung eine Viertelstunde lang sieden gelassen und filtrirt. Dieser Process wird wiederholt, bis der Krapp vollkommen erschöpft und aschgrau geworden ist, die gemischten Flüssigkeiten werden bis auf 50° abgekühlt und mit Schwefelsäure angesäuert, das Alizarin scheidet sich nach einigen Stunden ab, die Abscheidung kann durch starkes Umrühren befördert werden. Der abfiltrirte Niederschlag wird auf dieselbe Weise wie das Rubiacin gereinigt.

Das auf diese Weise erhaltene Alizarin ist in kaltem Wasser wenig, etwas leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, es löst sich ferner leicht in einer siedenden Alaunlösung und erzeugt damit eine sehr schöne, rein purpurrothe Flüssigkeit; aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten nicht viel ab. Schwefelsäure aber schlägt es daraus vollkommen binnen wenigen Stunden in orangegelben Flocken nieder, die Lösung giebt mit Alkali einen sehr schönen rothen Lack. Alizarin ist in angesäuertem Wasser weniger als in reinem löslich, concentrirte Schwefelsäure löst es mit schön rother Farbe, die Lösung lässt sich ohne Zersetzung erhitzen, Wasser fällt aus dieser Lösung das Alizarin vollständig aus. Alizarin löst sich in Alkohol, durch Kalkwasser scheidet es sich als dunkelrothe Verbindung von Alizarin und Kalk aus, die sich etwas in Wasser löst und durch fortgesetztes Waschen gänzlich aufgelöst werden kann; diese Verbindung ist in Wasser, das Kalk enthält, gänzlich unlöslich. Kohlensaures Natron löst Alizarin auf, die Lösung aber setzt bei dem Stehen purpurrothe Flocken ab, die sich in mehr Wasser auflösen, die Lösung ist von carmoisin-

rother Farbe; Ammoniak löst es ebenfalls und bildet eine schönrothe Lösung; kohlensaures Kali löst es nur unter Mitwirkung der Wärme. Wird Alizarin mit Kreide gekocht, so löst sich etwas Kalk auf und die Kreide wird roth gefärbt. Alizarin ist in einer Flüssigkeit, die schwefelsaures Ammoniak oder schwefelsaures Kali enthält und durch Ammoniak alkalisch gemacht worden ist, unlöslich, es geht jedoch in purpurrothes Pulver über. Diese Unlöslichkeit in einer alkalischen siedenden Lösung von schwefelsaurem Ammoniak ist für das Alizarin charakteristisch. Beim Erhitzen schmilzt Alizarin und sublimirt. Gebeiztes Zeug erhält durch Alizarin die gewöhnliche Krappfärbung, schöner jedoch als die durch Krapp erhaltene.

Nachdem ich die Abscheidung der Farbstoffe beschrieben habe, will ich nun zeigen, dass die Einwirkung von kaltem und lauem Wasser auf Krapp von eigenthümlichen Erscheinungen begleitet ist und dass durch besondere Behandlung sämmtliches Xanthin und der grösste Theil des Rubiacins zum Verschwinden gebracht werden kann; diese Veränderung ist von einer Vermehrung der färbenden Kraft begleitet; da von den drei Farbstoffen Alizarin allein als Färbesubstanz angewendet werden kann, so folgt daraus, dass Alizarin und Rubiacin Zersetzungsproducte des Xanthins sind.

Wird Krapp mit kaltem Wasser gemischt, drei oder vier Minuten lang geschüttelt und die Flüssigkeit darauf durch ein baumwollenes Filter filtrirt, so erhält man eine rothbraune Flüssigkeit von zuerst süssem und dann unangenehmem Geschmacke; ein Tropfen auf weisses baumwollenes Zeug gebracht, erzeugt einen dunkelgelben Flecken, gerade so wie eine Auflösung von reinem Xanthin. Wird die Flüssigkeit eine oder zwei Stunden lang ruhig stehen gelassen, so wird dieselbe gallertartig und es fällt, wenn sie gehörig concentrirt war, ein orangerother, flockiger Niederschlag zu Boden; die davon abfiltrirte Flüssigkeit scheint eine Veränderung erlitten zu haben und ist weit weniger intensiv gefärbt. Sie ist nun von süssem Geschmacke, ohne eine Spur der vorher so deutlichen Bitterkeit; ein auf Baumwolle gebrachter Tropfen erzeugt eine blassrothe Farbe ohne Stich in's Gelbe. Das abfiltrirte Pulver ist von starkem Färbevermögen. Das Filtrat giebt beim Ansäuern mit Schwefelsäure einen Niederschlag *von* derselben Beschaffenheit und die Flüssigkeit nimmt eine

blassgelbe Farbe an, wie es mit einer gesättigten Lösung von Rubiacin und Alizarin in verdünnter Schwefelsäure der Fall ist. Xanthin wird aus einer frisch filtrirten Krapplösung auf folgende Weise abgeschieden. Man setzt zu der Flüssigkeit basisch-essigsaures Bleioxyd, wodurch alle Farbstoffe ausgeschieden werden, der Lack wird ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelmetall wird einige Mal mit Wasser ausgekocht, die gemischten Flüssigkeiten mit Ammoniak neutralisirt und eine kleine Menge von Thonerdehydrat hinzugesetzt; das Gemenge wird eine halbe Stunde lang digerirt und darauf von dem Alizarin- und Rubiacinlack abfiltrirt; beim Abdampfen des Filtrates zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol erhält man Xanthin mit seinen gewöhnlichen Eigenschaften in reichlicher Menge. Das von der Krappflüssigkeit erhaltene veränderte Filtrat wurde auf gleiche Weise auf Xanthin geprüft, ohne dass eine Spur desselben nachgewiesen werden konnte. Das ausgeschiedene rothe Pulver wurde in Alkohol gelöst, mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt und der Lack mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt. Durch Sieden des Schwefelmetalles mit Wasser wurde eine orangegelbe Flüssigkeit erhalten, aus welcher sich beim Erkalten Flocken von Rubiacin und Alizarin ausscheiden; die blassgelbe Flüssigkeit enthält demnach augenscheinlich kein Xanthin. Das Schwefelmetall giebt beim Sieden mit Alkohol reichliche Mengen von Alizarin und Rubiacin.

Aus diesem Versuche geht hervor, dass in der Krappflüssigkeit durch freiwillige Einwirkung sämmtliches Xanthin in einen Farbstoff umgewandelt wird. Um die Natur dieser Umwandlung kennen zu lernen, nahm ich etwas frische, kalt bereitete Krappflüssigkeit und setzte zu derselben etwas essigsauren Kalk, wodurch Alizarin gefällt wurde. Nachdem der aus Alizarin-Kalk bestehende dunkelrothe Niederschlag abgeschieden worden war, blieb eine dunkel rothbraune Flüssigkeit zurück; ein Theil derselben wurde mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, wodurch einige gelbe Flocken fielen, die nach dem Waschen aus reinem Rubiacin bestanden. Wird gebeiztes Zeug mit diesem Pulver gefärbt, so erhält man eine schwache Rubiacinfärbung. Das dunkelgelb gefärbte Filtrat vom Rubiacin setzt nach einigen Stunden noch mehr Flocken ab und wird zuletzt grün, gerade so, wie

es bei einer Lösung von reinem Xanthin unter gleichen Umständen der Fall ist.

Ein anderer Theil des von der Fällung mit essigsaurem Kalk herrührenden Filtrates wurde mit etwas Wasser verdünnt und vier Stunden lang sich selbst überlassen; es hatte den intensiv bitteren Geschmack verloren und enthielt nur essigsauren Kalk. Beim Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure fielen reichlich gelbe Flocken, welche durch Filtriren ein blassgelbes Filtrat lieferten; sie bestanden aus Rubiacin und waren ohne Färbevermögen. Das gelbe Filtrat wurde auf Xanthin geprüft, ohne dass sich eine Spur desselben fand.

Ein anderer Theil des ursprünglichen Filtrates wurde acht Stunden lang stehen gelassen, wodurch sich ein orangerothes Pulver ausschied; die überstehende Flüssigkeit hatte viel von ihrer intensiven Farbe verloren. Der abfiltrirte Niederschlag zeigte nach dem Behandeln mit verdünnter Säure und nachherigem Auswaschen ein starkes Färbevermögen; er wurde in Alkohol gelöst, zu der Lösung etwas Wasser gesetzt und Kalkwasser hinzugefügt, es erzeugte sich ein rother Niederschlag, der in einer rothen Flüssigkeit suspendirt blieb. Der abfiltrirte Niederschlag wurde mit siedendem Wasser gewaschen und durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, er zeigte sich aus reinem Alizarin bestehend; das Filtrat davon gab, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, gelbe Flocken von Rubiacin. Die Menge des in dem Pulver enthaltenen Alizarins war grösser als die des Rubiacins; die von demselben abgeschiedene Flüssigkeit wurde mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, wodurch noch mehr Pulver erhalten wurde, das aus Rubiacin und Alizarin bestand, in dem aber Rubiacin in grösserer Menge enthalten war. Das Filtrat davon ist blassgelb und enthält keine Spur von Xanthin.

Bei diesen Versuchen bildet sich in der Krappflüssigkeit, aus welcher alles Alizarin ausgeschieden worden ist und welche keine färbenden Eigenschaften mehr besitzt, durch freiwillige Einwirkung eine neue Menge von Alizarin und sie erhält dadurch von Neuem die Eigenschaft zu färben. Da das Xanthin durch diesen Process vollständig verschwunden war, so musste die Bildung des Alizarins auf dessen Unkosten vor sich gegangen sein. Diese Einwirkung ist übrigens nicht direct, da durch Hemmung des Processes eine Fällung stattfindet und nur Rubiacin

erhalten wird, während alles Xanthin verschwunden ist. Daraus geht deutlich hervor, dass das Xanthin zuerst in Rubiacin und dann in Alizarin übergeht.

Diese Reaction besteht jedoch nicht in einer Oxydation, da dieselbe auch im leeren Raume vor sich geht und ich bei vielen Versuchen, die reine Substanz mit verschiedenen Oxydationsmitteln zu behandeln, kein Alizarin erhielt; ich betrachte diese Umwandlung als ein Resultat der Gährung, die unter Mithülfe einer eigenthümlichen stickstoffhaltigen, in dem Krapp enthaltenen Substanz vor sich geht und welche der Reaction zwischen Stärke und Diastase zu vergleichen ist, bei welcher auch die Stärke zuerst in Dextrin und dann erst in Zucker übergeht.

Diese Einwirkung wird durch verschiedene Versuche wahrscheinlich gemacht, durch welche ich fand, dass sich der Krapp unter Umständen verändert, die für die gewöhnliche Einwirkung von Fermenten günstig sind, und dass die Veränderung durch solche Substanzen gehemmt wird, welche die Wirkung der Fermente zerstören.

Bei den vorerwähnten Untersuchungen habe ich siedendes Wasser zur Ausziehung der Stoffe angewendet und vermittelst desselben alle fernere Veränderung verhindert; auf diese Weise erhielt ich die Farbstoffe so und in demselben Verhältnisse, als sie in dem Krapp enthalten sind; wird kaltes Wasser angewendet und die Lösung eine gewisse Zeit lang stehen gelassen, so wird nur wenig Xanthin, aber mehr als das gewöhnliche Verhältniss von Alizarin und Rubiacin erhalten.

Bringt man siedendes Wasser zu Krapp, so kann die Mischung längere Zeit stehen, ohne dass sie ihre gelbe Farbe und den bitteren Geschmack verliert. Wird Krapp mit kaltem Wasser gewaschen und die klar filtrirte Lösung bis zum Sieden erhitzt, so wird sie trübe und schäumt stark; in der Flüssigkeit bemerkt man eine Menge kleiner flockiger Theile, welche nach dem Abfiltriren und Waschen mit dem Geruch nach verbrannten Federn verbrennen. Durch Sieden mit Aetzkali entwickelt sich daraus Ammoniak in reichlicher Menge, das Filtrat erleidet beim Stehenlassen keine Veränderung.

Wenn man zu einer kalten Krapplösung eine Säure oder ein saures Salz setzt, so fällt ein flockiger Niederschlag zu Boden, der aus Alizarin, Rubiacin, Pektin und den stickstoffhaltigen

Stoffen besteht, während das Xanthin in Lösung bleibt und durch Stehenlassen keine fernere Zersetzung erleidet.

Setzt man zu einer sehr concentrirten, in der Kälte bereiteten Krapplösung Alkohol in hinreichender Menge, so scheidet sich ein gallertartiger Körper aus, der theils aus Pektin, theils aus der stickstoffhaltigen Substanz besteht; wird derselbe abfiltrirt, so bleibt die Lösung unverändert, lässt man aber den Niederschlag in der Flüssigkeit und verjagt durch gelindes Erhitzen den Alkohol, so lösen sich die Flocken wieder auf und die Veränderung geht auf gewöhnliche Weise vor sich.

Meine Bestrebungen, die stickstoffhaltige Substanz rein zu erhalten und ihr Vermögen, Xanthin und Rubiacin zu verändern, nachzuweisen, blieben ohne Erfolg. Ich war nicht im Stande, es in einem löslichen und folglich wirksamen Zustande zu erhalten. Meine Versuche sind jedoch immer ein Fortschritt und ich gebe dieselben so, wie sie sind. Ich machte aus Krapp und Wasser einen Teig, presste denselben stark aus und setzte zu der Flüssigkeit eine beträchtliche Menge von Alkohol, wodurch eine flockige Substanz ausgeschieden wurde; ich wusch dieselbe mit Alkohol, um sie von dem färbenden Principe zu befreien. Sie stellt darauf eine braune Substanz dar, welche beim Verbrennen den Geruch nach verbranntem Fleische verbreitet und eine ziemlich bedeutende Menge Asche hinterlässt; sie enthielt also wahrscheinlich Pektin und Holzfaser, die beim Pressen durch die Leinwand gegangen waren. Diese Substanz ist in Wasser unlöslich. Mit Aetznatron gekocht, giebt sie den charakteristischen Geruch aller Proteïnverbindungen mit Alkali. Salpetersäure giebt beim Erhitzen eine gelbe Masse, welche das Ammoniak roth färbt; eine Säure fällt daraus ein gelbes Pulver, das alle Eigenschaften der Xanthoproteïnsäure hat. Die Masse löst sich in schwach alkalischen Flüssigkeiten. Sie erscheint in gewisser Beziehung coagulirtem Pflanzenalbumin ähnlich. Es gelang mir nicht, aus dem Krapp durch Alkohol eine stickstoffhaltige Substanz auszuziehen, weshalb ich annehme, dass die erwähnte stickstoffhaltige Substanz die einzige des Krappes ist.

Ich habe in den vorstehenden Versuchen die unter dem Einflusse von kaltem Wasser stattfindenden Veränderungen beschrieben und füge nur noch hinzu, dass, wie bei jeder anderen Gährung, eine Temperaturerhöhung schnellere Resultate liefert.

Die Temperatur zwischen 66° und 72° schien mir die geeignetste zu sein. Wird Wasser mit Krapp zusammengebracht und die Mischung bis zu der angegebenen Temperatur erwärmt, so verändert sie schnell Aussehen und Geschmack, sie wird allmählig röther und verliert ihren bitteren Geschmack, der in einen mehr süssen übergeht, die gelbe Farbe verschwindet und die Flüssigkeit zeigt, wenn man von Zeit zu Zeit einen Tropfen auf Baumwolle prüft, eine constante Verminderung der Intensität der Farbe. In einer halben Stunde ist alles Xanthin verschwunden und der Krapp enthält bei der Untersuchung Rubiacin und Alizarin in reichlicher Menge; enthielt der Krapp viel Xanthin, so wird so viel mehr Rubiacin als Alizarin gefunden werden, dass sie, mit siedender Alaunlösung versetzt, eine orangegelbe Flüssigkeit ohne Stich in's Rothe giebt. Geht die Gährung weiter vor sich, so verschwindet das Rubiacin allmählig und die Quantität des Alizarins nimmt zu, die Einwirkung ist in zwei und einer halben Stunde vollendet; wird darauf der Krapp untersucht, so findet sich nur eine geringe Menge von Rubiacin und die Farbe der Alaunlösung ist roth, aber nicht so rein, als es mit reinem Alizarin der Fall ist; es gelang mir nicht, die letzten Antheile des Rubiacins durch diesen Process zu entfernen, und es blieb immer ein kleiner Antheil desselben zurück.

Die Menge des zu dieser Reaction erforderlichen Wassers ist gering, doch geht der Process auch in verdünnterer Lösung vor sich. Ich habe häufig mit günstigem Erfolge Krapp mit Wasser zu einem dünnen Brei entweder warm oder kalt angerührt und dabei das verdampfende Wasser stets durch neues ersetzt. Wird dieser Process zu lange Zeit fortgesetzt, so verbindet sich das Alizarin mit der Faser des Krapps und derselbe giebt an Wasser keine oder nur wenig Farbe ab; durch Behandeln mit erwärmten Säuren wird das Alizarin wieder in löslichen Zustand zurückgeführt.

Guter Krapp enthält eine hinreichende Menge Fermente, um das überschüssige Xanthin in nützlichen Farbstoff zu verwandeln. Ich stellte einige Versuche mit verschiedenen Quantitäten an und fand, dass ein Zusatz von 20 p. C. das Maximum sei, welches der Krapp umzuwandeln im Stande ist. Um die Nützlichkeit des Xanthins bei der Färberei ausser allen Zweifel zu setzen, stellte ich folgende Versuche an:

1. Ich nahm zwei gleiche Quantitäten desselben Krapps und fügte zu einer jeden eine gleiche Menge Wasser von 60°; zu der einen Quantität setzte ich ein Zehntel ihres Gewichtes an trocknem Xanthin und erhitzte beide eine halbe Stunde lang; ich brachte darauf in jede der Flüssigkeiten ein mit demselben Muster gebeiztes Stück Zeug und erhitzte allmählig im Sandbade; ich bemerkte, dass beide sich gleichmässig färbten. Nach Verlauf einer halben Stunde, als die Temperatur bis auf 100° gestiegen war, nahm ich die beiden Stücken Zeug aus den Flüssigkeiten, wusch und trocknete sie. Das durch einen Zusatz von 10 p. C. Xanthin gefärbte hatte eine viel dunklere und schönere Farbe als das allein mit Krapp gefärbte, die weissen Stellen waren bei beiden gut.

2. Derselbe Versuch wurde mit einem Zusatz von 20 p. C. Xanthin mit steigendem Vortheile wiederholt.

3. Ich nahm zwei gleiche Quantitäten Krapp, brachte zu der einen eine gewisse Menge siedendes Wasser und liess das Gemenge darauf erkalten, zu dem andern Theile brachte ich dieselbe Menge kalten Wassers. Als die Temperatur bei beiden gleich war, brachte ich zwei gleiche Mengen von gebeiztem Zeug in dieselben und färbte sie mit den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln. Das durch den mit kaltem Wasser behandelten Theil gefärbte Stück war weit schöner gefärbt als der mit siedendem Wasser behandelte Theil; der mit letzterem gefärbte war blass und unscheinbar. Die weissen Stellen des kalten Bades waren ziemlich gut, die des heissen aber schlechter. Die Flüssigkeiten wurden darauf geprüft; die von dem heiss bereiteten Antheil abfiltrirte enthielt Xanthin in reichlicher Menge, während sich in dem andern Theil keins vorfand.

4. Vorstehender Versuch wurde mit einer kleinen Abänderung wiederholt. Da es bei der Einwirkung des siedenden Wassers hätte geschehen können, dass das Alizarin in unlöslichem Zustande niedergeschlagen und folglich das Färbevermögen des Krapps dadurch vermindert worden wäre, so verwandelte ich den Rückstand einer jeden Färbung in Garancin und färbte damit gebeiztes Zeug; nachdem ich das gefärbte Zeug aus den Flüssigkeiten entfernt hatte, setzte ich zu jeder die nämliche Quantität Schwefelsäure und liess darauf eine halbe Stunde lang sieden; ich filtrirte dann und wusch jedes Filter mit derselben

Menge Wasser. Die beiden Proben von Garancin wurden darauf in eine gleiche Menge Wasser gebracht und mit der Flüssigkeit auf die angegebene Weise gebeiztes Zeug gefärbt. Wenn nun das Alizarin durch die Einwirkung des siedenden Wassers in einen unlöslichen Zustand versetzt worden wäre, so hätte durch die Umwandelung des Rückstandes in Garancin das Alizarin wieder wirksam werden und das mit diesem Garancin gefärbte hätte weit schöner als andere färben müssen. Es fand sich aber im Gegentheile, dass die zweiten Resultate nicht einmal gleich waren, es fand hierbei also derselbe merkwürdige Unterschied als bei dem ersten Male statt. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass in dem einen Falle das Färbevermögen von dem ursprünglich in dem Krapp enthaltenen Alizarin abhängig war und dass in dem andern Falle das Xanthin eine neue Portion Alizarin erzeugt hatte.

5. Ich nahm zwei gleiche Mengen Krapp, brachte zu einer derselben eine gewisse Menge Wasser von 55° und fuhr fort, eine halbe Stunde lang zu erwärmen. Ich setzte darauf eine gewisse Menge verdünnte Schwefelsäure hinzu, filtrirte die Mischung und wusch die Masse mit einer bekannten Menge verdünnter Schwefelsäure und dann mit einer bekannten Menge Wasser.

Der andere Theil wurde mit derselben Menge Wasser und verdünnter Schwefelsäure wie der erste gemischt, filtrirt und mit der nämlichen Menge von verdünnter Säure und Wasser gewaschen. Die beiden Antheile wurden darauf, unter Beobachtung der gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln, mit gleichen Stücken von gebeiztem Zeuge zusammengebracht. Der eine Theil, welcher der freiwilligen Einwirkung vor dem Waschen mit Säure ausgesetzt gewesen war, gab schöne und volle Färbungen, während der andere, aus welchem das Xanthin unverändert ausgeschieden worden war, weit schwächere Färbungen erzeugte.

Bei diesem Versuche wurden die beiden Krapparten genau unter denselben Umständen angewendet, ausgenommen, dass bei der einen das Xanthin gegohren hatte; der Unterschied in den Resultaten war aber sehr gross und konnte nur davon herrühren, dass das Xanthin in eine verwerthbare Färbesubstanz übergegangen war. Ich glaube durch diese Versuche den Werth des Xanthins bei der Krappfärberei deutlich nachgewiesen zu haben.

Die zu diesem Versuch angewendete Krappart war Ombro, d. h. eine Varietät, die reich an Xanthin war und sich also zu diesen Proben am besten eignete.

Durch diese Theorie der Krappfarben wird der Färbeprocess mit denselben verständlicher. Es ist bekannt, dass man, um mit Krapp gut zu färben, den Process anfangs mit gelinder, dann mit allmählig gesteigerter Hitze beginnen muss. Die Anwendung dieser Theorie ist die folgende. Sobald Krapp mit Wasser eingeweicht wird, beginnt das Xanthin sich zu zersetzen und geht in Rubiacin über, welches letztere in Alizarin übergeht und die Verbindung erzeugt, welche die Färbung der gebeizten Zeuge bewirkt. Das Färben beginnt mit der ursprünglich in dem Krapp enthaltenen Menge Alizarin und setzt sich mit der sich bildenden Quantität desselben fort.

Gelindes Erhitzen der Flüssigkeit ist der Umwandelung günstig. Die Temperatur beträgt gewöhnlich nach Ablauf der ersten Stunde 66°, lange vorher jedoch ist das Xanthin in Rubiacin und ein Theil des letzteren in Alizarin umgewandelt worden, während der übrigen Zeit findet die Umwandelung vollständig statt; das Alizarin wird, sobald es gebildet worden ist, aus der Flüssigkeit entfernt, und das scheint auf die Beschleunigung der Umwandelung des Rubiacins von Einflusse zu sein. In der Umwandelung des Rubiacins besteht das Ende der Einwirkung und wenn die Beizen gesättigt sind, so bleibt stets noch ein kleiner Rückstand von Rubiacin, welcher die Farbe etwas verdunkelt; von dieser Ursache rührt auch der schöne Glanz mit Garancin gefärbter Zeuge, welches kein Rubiacin enthält. Bei Untersuchung der vom Färben zurückgebliebenen Flüssigkeit findet man stets etwas Rubiacin, wodurch dieselbe ein opalisirendes Ansehen erhält; es findet sich auch stets Alizarin, mit Holzfaser und Kalk verbunden. Die Prüfung des gefärbten Zeuges, gleichviel von welcher Farbe, giebt, wie Schunck nachgewiesen hat, nur Alizarin.

Man hat es zuweilen für vortheilhaft gefunden, eine geringere Qualität Krapp mit einer besseren zu mischen, der erzeugte Effect aber ist keineswegs das Mittel der Resultate der getrennt angewendeten Substanzen, sondern nicht viel geringer als der mit der bessern Qualität Krapp allein erzeugte. Die geringere Qualität enthält Xanthin in reichlicher Menge und wahr-

scheinlich mehr, als in der erforderlichen Zeit umgewandelt werden kann; da wir aber sahen, dass guter Krapp mit Leichtigkeit mehr als seine eigene Menge umwandeln kann, so geht die Umwandelung beinahe so gleichförmig vor sich, als wenn guter Krapp allein angewendet worden wäre.

Die Gährung und Verbesserung des Krapps, wenn er im Fasse gekauft wird, erklärt sich leicht durch die Annahme, dass Xanthin allmählig in Alizarin übergeht; man bemerkt diess hauptsächlich bei holländischem Krapp, der an Xanthin besonders reich ist.

Viele Substanzen und Salze, wenn sie bei der Krappfärberei angewendet werden, schwächen das Färbevermögen des Krapps ausserordentlich. Die Untersuchung der zurückbleibenden Flüssigkeit zeigt stets unverändert gebliebenes Xanthin und das Färben selbst wurde nur durch das im Krapp ursprünglich enthaltene Alizarin bewirkt.

Krapp enthält eine veränderliche Quantität eines nicht krystallisirbaren Zuckers, der auf folgende Weise abgeschieden werden kann. Man setzt zu der Krapplösung bei der vorher erwähnten Analyse, aus der das Xanthin ausgeschieden worden ist, hinreichend verdünnte Schwefelsäure, um das überschüssig zugesetzte Bleioxyd auszufällen, dampft zur Trockne ab und löst den Zucker in Alkohol auf; die Lösung wird durch Thierkohle entfärbt und darauf zur Trockne verdampft; geschah das Abdampfen zu hastig, so ist der zurückbleibende Zucker leicht gefärbt, während er bei Anwendung eines Wasserbades fast farblos ist.

Ich glaube nicht, dass die von Schunck gefundenen Harze ursprünglich in dem Krapp enthalten waren, sondern dass sich dieselben erst während des Siedens erzeugt haben. Ich habe niemals bei meinen Versuchen unter den bei niederer Temperatur oder durch kurzes Sieden erhaltenen Producten irgend eine harzige Substanz bemerkt. Um mich von der Abwesenheit von Harz zu überzeugen, kochte ich Krapp mit Alkohol zu wiederholten Malen, bis derselbe eine aschgraue Farbe angenommen hatte und an den Alkohol keine Farbesubstanz mehr abgab; die Flüssigkeiten wurden gemischt. Beim Verdünnen mit einer ziemlichen Menge Wasser entstand selbst nach einiger Zeit keine Trübung, was unfehlbar hätte der Fall sein müssen, wenn irgend ein Harz in dem Alkohol aufgelöst war. Durch Zusatz von Alaun-

lösung zu der Flüssigkeit und Sieden derselben blieb die Flüssigkeit hell, ohne dass sich eine harzähnliche Substanz ausschied. Als der weingeistige Auszug bei Zutritt der Luft zur Trockne verdampft und der Rückstand darauf mit Alkohol behandelt wurde, blieb eine in siedendem Alkohol, Ammoniak und Aetznatron unlösliche braune Substanz zurück; etwas mehr davon blieb bei einem abermaligen Abdampfen der Lösung und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol zurück. Dieses Pulver scheint sich auf Kosten des Xanthins gebildet zu haben, da eine Untersuchung der dritten Lösung eine geringe Menge desselben nachwies; dieselbe wurde mit Schwefelsäure angesäuert, mit Wasser verdünnt und die entstandenen Flocken gewaschen und mit Alaunlösung gekocht. Diess Mal schlug sich eine geringe Menge einer harzigen Substanz nieder, die in der urprünglichen Lösung nicht enthalten sein konnte.

Dieser Versuch beweist also, dass der Farbstoff des Krapps frei und nicht mit Kalk verbunden ist; er lässt sich so vollständig mittelst Alkohol ausziehen, dass der Krapp als aschgraues Pulver zurückbleibt. Die Verbindung des Alizarins mit Kalk ist in siedendem Alkohol vollkommen unlöslich. Eine siedende Alaunlösung entfärbt Krapp besser und schneller als Alkohol. Wurde Krapp mit Wasser gekocht, so kann nachher der Farbstoff durch Alkohol nicht mehr vollständig ausgezogen werden; eine reichliche Menge desselben bleibt in einem in Wasser und Alkohol unlöslichen Zustande zurück. Dieses Resultat rührt theils vom Alizarin, das sich während des Kochens mit dem Kalk verbindet, theils von der Holzfaser her, die sich wie ein Aetzmittel verhält und der Lösung Alizarin entzieht; Holzfaser hat nämlich grosse Verwandtschaft für den Farbstoff des Krapps und wird, wenn sie in eine siedende Lösung desselben gebracht wird, dunkelroth gefärbt. Ich habe zuweilen gefunden, dass Krapp, nachdem durch eine Säure alle Kalksalze aus demselben entfernt waren, darauf bei einer hohen Temperatur getrocknet, an Wasser nur wenig Farbstoff abgab und gebeizte Zeuge nur schwach färbte; der so beschaffene Krapp ist von dunkelrother Farbe; durch erwärmte Säure wird das Alizarin von der Faser getrennt. Dieses Factum erklärt, warum Garancin durch starkes Trocknen verdirbt.

Nachdem ich die mit normalem Krapp angestellten Versuche

beschrieben habe, will ich in der Kürze die über die Darstellung des sogenannten Garancins angestellten beschreiben.

Ich fand, dass dasselbe nur einen Farbstoff, das Alizarin, enthält und von Rubiacin, Xanthin, Pektin und stickstoffhaltiger Substanz vollkommen frei ist. Ich war nie im Stande, eine dieser Substanzen in den von mir untersuchten Proben nachzuweisen. Der Hauptnutzen des Garancins besteht darin, dass aus demselben alle Substanzen entfernt sind, welche auf die Wirkung des Alizarins einen nachtheiligen Einfluss ausüben. Aus Schunck's Versuchen geht hervor, dass einige dieser Substanzen, in Verbindung mit Alizarin angewendet, der Färbung schaden und die weissen Stellen verunreinigen.

Bei der Darstellung des Garancins werden dieselben unschädlich gemacht, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

1. Ich löste Xanthin in etwas Schwefelsäure und erhitzte die Lösung einige Zeit lang. Die zuerst helle Orangenfarbe ging in ein Dunkelbraun über; durch Zusatz von Wasser schied sich ein braunes Pulver aus, welches nach dem Trocknen in allen Flüssigkeiten, ausgenommen in Schwefelsäure, unlöslich war.

2. Ich behandelte Rubiacin auf dieselbe Weise und erhielt genau dasselbe Resultat.

3. Alizarin auf dieselbe Weise behandelt, wurde selbst durch langes Sieden nicht zersetzt, blieb aber mit schön rother Farbe gelöst, aus welcher Lösung Wasser allen Farbstoff abschied.

4. Ich nahm ein Gemisch von Alizarin, Rubiacin und Xanthin, löste dasselbe in Schwefelsäure und erhitzte einige Zeit lang. Die Lösung wurde nach einiger Zeit dunkelbraun, auf Zusatz von Wasser schied sich ein braunes Pulver aus, das nach dem Waschen und Trocknen als eine sammtartige Substanz von starkem Färbevermögen erschien. Heisser Alkohol zog aus derselben alles Alizarin aus und liess ein braunes, Xanthin und Rubiacin enthaltendes Pulver zurück. Diese Verbindung des Alizarins mit der braunen Substanz kann als reines, von der Holzfaser befreites Garancin betrachtet werden.

Hinsichtlich der färbenden Kraft des Garancins in Bezug auf den Krapp stimme ich der Ansicht Schunck's nicht bei, nach welcher nach Entfernung der Kalksalze kein Alizarin mit Kalk verbunden zurückbleiben kann, und dass in der Garancinfär-

berei alle Farbstoffe verwendet werden, während bei dem Krapp nur zwei Drittheile derselben Anwendung finden.

Vorstehende Reihe von Versuchen, welche vielleicht nicht die Vollständigkeit haben, welche ich denselben zu geben gewünscht hätte, führen uns zu dem Schluss, dass der sämmtliche Farbstoff des Krapps ursprünglich in Xanthin besteht. Es stimmt diess auch mit der Ansicht Decaisne's überein, nach welchem die frische Krappwurzel nur einen dunkelgelben Saft enthält, welcher beim Trocknen ein körniges Aussehen annimmt.

II.

Einige Bemerkungen über die von Stenhouse in der Roccella tinctoria und Evernia Prunastri entdeckten Substanzen.

Von

Eduard Schunck.

(Philosophic. Magazine, XXXIII, p. 249.)

Stenhouse hat neuerdings eine Arbeit über die näheren Bestandtheile der Flechten, besonders der *Roccella tinctoria* und *Evernia Prunastri,* mitgetheilt*). Die *Roccella tinctoria* ist bis jetzt vier Mal mit verschiedenen Resultaten untersucht worden. Heeren fand in dieser Flechte eine Substanz, die er *Erythrin* nannte. Kane erhielt daraus einen Körper, der in seinen Eigenschaften von Heeren's Erythrin abweicht, er bezeichnete denselben mit dem Namen *Erythrylin*. Bei meiner Untersuchung dieser Pflanze fand ich eine Substanz, die Heeren's Erythrin und Kane's Erythrylin entsprach, sich aber sowohl durch ihre Eigenschaften, als durch ihre Zusammensetzung von beiden Körpern unterschied. Ich gab diesem Körper den Namen *erythrische Säure*. Neuerdings stellte Stenhouse aus verschiedenen Varietäten der *Roccella tinctoria* nicht weniger als drei

*) Dieses Journ. XLV, S. 180.

verschiedene Substanzen dar, die den von Heeren, Kane und mir entdeckten Stoffen wohl ähnlich, aber mit denselben nicht identisch sind. Halten wir die Angaben aller derer, die sich mit Untersuchung dieser Flechte beschäftigten, für richtig, so müssen wir annehmen, dass dieselbe Pflanze, je nach ihrer Varietät und der Gegend, in der sie wuchs, zuweilen eine, zuweilen eine andere von sechs verschiedenen Substanzen erzeugt, von denen jede eine andere in der Pflanze vollständig vertreten könnte. Dieser Umstand ist aller Analogie entgegen, wir finden häufiger in durchaus verschiedenen Pflanzen dieselbe Substanz, als in einer und derselben Pflanze unter verschiedenen Umständen verschiedene Stoffe. Rochleder und Heldt erhielten aus der *Evernia Prunastri* Lecanorsäure, während Stenhouse aus derselben Pflanze Everninsäure darstellte. Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass die *Roccella tinctoria*, je nach dem Ort, wo sie wuchs, wirklich verschiedene Substanzen erzeugt. In folgenden Zahlen will ich zu zeigen suchen, dass es ein Glied giebt, durch welches diese Substanzen verbunden und in Uebereinstimmung gebracht werden können.

Wenn wir die verschiedenen farbstoffgebenden Substanzen, die in der *Roccella tinctoria* gefunden worden sind, mit einander vergleichen, so finden wir, dass alle oder einige derselben gewisse Eigenschaften gemein haben. Sie geben durch Auflösen in Ammoniak und Aussetzen an die atmosphärische Luft sämmtlich rothe Farbstoffe. Ferner erzeugen Erythrin, Erythrylin und Erythrinsäure unter gewissen Umständen eine bittere Substanz, obgleich die Bedingungen für alle drei nicht dieselben sind und die erzeugte bittere Substanz für jeden besonderen Fall eine andere ist. Erythrinsäure und die zwei Orseillesäuren von Stenhouse werden durch Alkalien in Kohlensäure und Orcin zersetzt; wurde Erythrinsäure genommen, so findet sich nach Stenhouse noch ein anderer Körper, das Pseudo-Orcin. Diese Substanzen stimmen unter einander und mit der Lecanorsäure darin überein, dass sie durch Behandeln mit siedendem Alkohol in siedendem Wasser lösliche, krystallinische Substanzen geben, die Aetherarten sind.

Ich werde zuerst meine Aufmerksamkeit auf den letzterwähnten Gegenstand richten. Lecanorsäure, Erythrin, Erythrylin, Erythrinsäure, Alpha-Orseille- und Beta-Orseillesäure gaben

sämmtlich durch Behandeln mit siedendem Alkohol feste krystallisirbare Aether. Der auf diese Weise aus Erythrin erzeugte Aether wurde von Heeren, der dessen wahre Beschaffenheit nicht kannte, *Pseudo-Erythrin* genannt. Vergleichen wir nun die Zusammensetzung dieser verschiedenen Aetherarten, die von Kane, Rochleder und Heldt, Stenhouse und mir bestimmt worden ist.

Der Aether aus Erythrin besteht nach Kane aus:

	I.	II.
Kohlenstoff	60,23	60,43
Wasserstoff	6,20	6,31
Sauerstoff	33,47	33,26.

Der Lecanoräther

	aus *Lecanora Parella:*			aus *Evernia Prunastri:*
	I.	II.	III.	Rochleder u. Heldt.
Kohlenstoff	60,74	60,73	60,57	61,14
Wasserstoff	6,25	6,13	6,39	6,38
Sauerstoff	33,01	33,14	33,04	32,48.

Der Erythrinsäureäther:

				Stenhouse.	
	I.	II.	III.	I.	II.
Kohlenstoff	60,65	60,72	60,57	60,65	60,74
Wasserstoff	6,13	6,14	5,97	6,33	6,31
Sauerstoff	33,22	33,14	33,46	33,02	32,95.

Aether aus der Alpha-Orseillesäure (Orsellesinäther von Stenhouse):

	I.	II.
Kohlenstoff	61,24	61,13
Wasserstoff	6,26	6,15
Sauerstoff	32,50	32,72.

Aether der Beta-Orseillesäure (Stenhouse):

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	60,82	60,75	60,83
Wasserstoff	6,27	6,15	6,27
Sauerstoff	32,91	33,10	33,00.

Bei Vergleichung vorstehender Analysen findet man sogleich, dass die Abweichungen nicht grösser als die sind, welche man gewöhnlich bei der Analyse derselben Substanz von verschiedener Abstammung findet. Die Eigenschaften dieser Aether sind, so weit wir sie kennen, identisch. Ich fand, dass Lecanoräther genau dieselben Eigenschaften als das Pseudo-Erythrin Heeren's und Kane's habe. Es gelang mir ferner nicht, irgend einen charakteristischen Unterschied zwischen dem Lecanoräther und

dem Erythrinsäureäther aufzufinden. Was den Orsellesinäther anbelangt, so sagt Stenhouse von demselben: „Dieser Aether kann durch seine äusseren Eigenschaften von dem Lecanor und Erythrinäther nicht unterschieden werden und der Aether der Beta-Orseillesäure lässt sich dem Aussehen nach nicht von dem Orsellesin-, Lecanor- und Erythrinäther unterscheiden, da diese Substanzen durch ihre Eigenschaften und Reactionen voll kommen unter sich übereinstimmen." Ich meinerseits behaupte, dass alle diese Aetherarten weiter nichts als Lecanoräther sind. Lecanoräther besteht aus:

$$C_{18}H_8O_8 + C_4H_5O = C_{22}H_{13}O_9.$$

Die berechnete Zusammensetzung desselben ist folgende:

22 Aeq.	Kohlenstoff	1650	60,83
13 Aeq	Wasserstoff	162,2	5,98
9 Aeq.	Sauerstoff	900	33,19
		2712,2	100,00.

Ich will damit zeigen, dass die Zahlen der meisten obigen Analysen mit denen der berechneten Zusammensetzung des Lecanoräthers übereinstimmen. Der Hypothese, dass Pseudo-Erythrin, Erythrinäther und Orsellinäther mit dem Lecanoräther identisch seien, setzt sich demnach nichts entgegen*).

*) Ich glaubte, dass die oben angegebene Formel der Lecanorsäure $C_{18}H_8O_8$ festgestellt sei, da mir andere Versuche hierüber nicht bekannt waren. Stenhouse aber gab in einer neuen Abhandlung über das Alpha- und Beta-Orcin (d. Journ. XLV, 185) dem Orcin, das er Alpha-Orcin nannte, die Formel $C_{21}H_{15}O_9$. Trocknes Orcin ist nach ihm $C_{21}H_{12}O_6$. Stenhouse nahm diese Veränderung in der Absicht vor, eine den Analysen des trocknen Orcins entsprechende Formel zu erhalten; die Zusammensetzung des krystallisirten Orcins, wie sie von ihm bestimmt worden ist, stimmt aber weit besser mit der alten Formel $C_{16}H_{11}O_7$ als mit einer der neuen. Es gelang mir niemals, trocknes Orcin von constanter Zusammensetzung zu erhalten; wäre diess auch möglich, so könnte immer noch angenommen werden, dass dasselbe ein Gemenge verschiedener Hydrate in einigermaassen bestimmten Verhältnissen sei, welches von der Temperatur und der Zeit des Trocknens abhängig sein würde. Jedenfalls müsste, wenn wir die Formel des Orcins ändern, die der Lecanorsäure ebenfalls verändert werden, da Lecanorsäure, minus Wasser, plus Kohlensäure, Orcin ist. Ich fand indess keine Formel, welche die Zusammensetzung der Lecanorsäure ausdrückt und zu gleicher Zeit mit Stenhouse's neuer Formel für das Orcin im Einklange steht. Ich werde daher in Zukunft die alte Formel für das Orcin und die Lecanorsäure beibehalten, da dieselben mit denjenigen des Lecanoräthers und des Orceins übereinstimmen.

Nehmen wir dieselbe an, so folgt daraus, dass Erythrin, Erythrylin, Erythrinsäure und die beiden Orseillesäuren Lecanorsäure enthalten müssen und zwar nicht die Elemente dieser Säure, sondern die Säure als solche. Wenn wir durch Behandeln einer gewissen Substanz mit siedendem Alkohol den Aether einer gewissen Säure erhalten, so muss man annehmen, dass diese Säure in der ursprünglichen Substanz als solche vorhanden war. Es wäre ohne alle Analogie, wollte man annehmen, dass siedender Alkohol fähig wäre, so kräftig auf eine Substanz einzuwirken, dass durch andere Gruppirung der Elemente eine Säure entstände, welche sich mit der Basis des Alkohols, dem Aethyloxyd, verbände. Die Affinität des Aethyloxydes für die organischen Säuren ist im Allgemeinen so schwach, dass es der Dazwischenkunft einer starken Säure bedarf, um die Zersetzung des Alkohols zu bewirken.

Da ich nun für die verschiedenen farbegebenden Substanzen der *Roccella tinctoria* einen Ausgangspunct habe, will ich zur Betrachtung der Erythrinsäure übergehen.

Der zuerst zu bestimmende Punct würde sein, ob die Substanz, welche ich mit dem Namen der Erythrinsäure bezeichne, dieselbe wie die Erythrinsäure von Stenhouse ist. Beide geben durch Behandeln mit siedendem Wasser Pikro-Erythrin.

Stenhouse giebt an, dass Pikro-Erythrin durch Zersetzung mit Alkalien Kohlensäure und eine neue Substanz erzeugt, die er *Pseudo-Orcin* nannte, während ich der Ansicht war, dass sich dieser Körper in Kohlensäure und Orcin zersetze. Da ich in Besitz einer hinreichenden Menge von Pikro-Erythrin war, behandelte ich eine kleine Menge desselben mit siedendem Barytwasser, nach dem Filtriren fällte ich den überschüssigen Baryt durch einen Kohlensäurestrom und dampfte ab; ich erhielt eine Krystallmasse, die durch Behandeln in Aether und wiederholtes Umkrystallisiren die von Stenhouse angegebenen Eigenschaften und die Zusammensetzung des Pseudo-Orcins besass. Der Aether gab beim Abdampfen eine gewisse Menge Orcin. Diese Eigenschaft des von Stenhouse entdeckten Pikro-Erythrins beweist, dass die von ihm geprüfte Erythrinsäure mit der von mir beschriebenen identisch ist. Da Stenhouse die Säure im Zustande weit grösserer Reinheit erhalten zu haben scheint, so halte *ich mich* bei den Differenzen der von uns gefundenen Zusam-

mensetzung nicht auf und betrachte seine Zahlen als den Ausdruck der wahren Zusammensetzung.

Stenhouse fand in 100 Theilen der Erythrinsäure:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	56,85	56,94	57,14
Wasserstoff	5,56	5,33	5,63
Sauerstoff	37,59	37,73	37,23.

Aus diesen Zahlen leitet er die Formel

$$C_{20}H_{11}O_{10}$$

ab, ich schlage aber vor, diese Formel in

$$C_{42}H_{23}O_{21}$$

umzuwandeln. Die berechnete Zusammensetzung würde dann die folgende sein:

42	Kohlenstoff	3150	56,89
23	Wasserstoff	287	5,18
21	Sauerstoff	2100	37,93
		5537	100,00.

Man wird sehen, dass Stenhouse's Zahlen hinreichend mit dieser Formel übereinstimmen. Ich will nun zeigen, wie sich vermittelst dieser Formel die verschiedenen Veränderungen dieser Säure erklären lassen.

Wenn wir von einem Aequiv. Erythrinsäure $= C_{42}H_{23}O_{21}$
1 Aequiv. Lecanorsäure abziehen $= C_{18}H_{8}O_{8}$

$C_{24}H_{15}O_{13}$

und 1 Aequiv. Wasser hinzusetzen $= H\ O$

so erhalten wir $C_{24}H_{16}O_{14}$.

Berechnen wir die procentische Zusammensetzung der Formel $C_{24}H_{16}O_{14}$, so erhalten wir folgende Resultate:

24	Aequiv.	Kohlenstoff	1800	52,94
16	„	Wasserstoff	199,6	5,87
14	„	Sauerstoff	1400	41,19
			3399,6	100,00.

Pikro-Erythrin enthält in 100 Theilen:

	Stenhouse.		
	I.	II.	Schunck.
Kohlenstoff	53,07	53,23	52,86
Wasserstoff	6,08	5,95	6,22
Sauerstoff	40,85	40,82	40,92.

Die Formel $C_{24}H_{16}O_{14}$ drückt demnach die Zusammensezzung des Pikro-Erythrins aus. Die Bildung des Pseudo-Orcins steht mit vorstehender Formel in Einklang.

Wenn wir von 1 Aequiv. Pikro-Erythrin = $C_{24}H_{16}O_{14}$
2 Aequiv. Kohlensäure abziehen = $C_2 \quad O_4$

$C_{22}H_{16}O_{10}$

und 12 Aequiv. Wasser hinzusetzen = $H_{12}O_{12}$

so erhalten wir $C_{22}H_{28}O_{22}$.

Die Formel

$$C_{22}H_{28}O_{22}$$

giebt in 100 Theilen:

22	Aequiv.	Kohlenstoff	1650	39,29
28	,,	Wasserstoff	349,4	8,32
22	,,	Sauerstoff	2200	52,39
			4199,4	100,00.

Bei der Analyse des nach Stenhouse's Methode dargestellten Pseudo-Orcins erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,5695 Grm. Substanz gaben 0,8270 Kohlensäure und 0,4355 Wasser.

II. 0,4130 Grm. Substanz gaben 0,6020 Kohlensäure und 0,3240 Wasser.

Es besteht in 100 Theilen aus:

			Stenhouse.		
	I.	II.	I.	II.	III.
Kohlenstoff	39,60	39,75	39,46	39,42	39,36
Wasserstoff	8,49	8,71	8,55	8,30	8,60
Sauerstoff	51,91	51,54	51,99	52,28	52,04.

Die hier angenommenen Formeln der Erythrinsäure, des Pikro-Erythrins und des Pseudo-Orcins vertragen sich vollkommen mit der von Stenhouse bestimmten Zusammensetzung dieser Körper, während die Formeln dieses Chemikers für das Pikro-Erythrin $C_{34}H_{23}O_{20}$ und das Pseudo-Orcin $C_{10}H_{13}O_{10}$ weder unter sich, noch mit der Formel der Erythrinsäure $C_{20}H_{11}O_{10}$ stimmen. Durch Annahme der oben erwähnten Formeln werden die Umwandlungen der Erythrinsäure vollständig erklärt. Meiner Ansicht zufolge lässt sich die Erythrinsäure als eine Verbindung der Lecanorsäure mit Pikro-Erythrin betrachten. Sie ist eine gepaarte Säure, in welcher die Sättigungscapacität der einfachen Säure unverändert geblieben ist. Wird Erythrinsäure mit siedendem Wasser behandelt, so zersetzt sich die Lecanorsäure in Orcin und Kohlensäure, so dass man durch Abdampfen der Lösung ein Gemenge von Pikro-Erythrin mit Orcin erhält. Behandelt man Erythrinsäure mit siedendem Alkohol,

so wird die Lecanorsäure in Lecanoräther*) umgewandelt und die Flüssigkeit enthält Pikro-Erythrin. Wenn Pikro-Erythrin mit Alkalien behandelt wird, so verliert es Kohlensäure, nimmt einige Aequivalente Wasser auf und verwandelt sich in Pseudo-Orcin**). Wird ferner Erythrinsäure der Einwirkung von Alkalien ausgesetzt, so wird die darin enthaltene Lecanorsäure in Orcin und Kohlensäure verwandelt, während das Pikro-Erythrin in Pseudo-Orcin und Kohlensäure zerfällt, so dass man ein Gemenge von Orcin mit Pseudo-Orcin erhält.

Da die Namen Pikro-Erythrin und Pseudo-Orcin barbarisch klingen und der letztere noch dazu nicht gut gewählt ist, so schlage ich vor, den ersteren in ***Erypikrin*** und den letzteren in ***Eryglucin*** zu verwandeln. Die Erythrinsäure sollte in Zukunft Erypikrin-Lecanorsäure genannt werden.

Stenhouse fand in einer südamerikanischen Varietät der ***Roccella tinctoria*** eine Säure, die er ***Alpha-Orseillesäure*** nannte, und in einer Varietät derselben Pflanze vom Cap der guten Hoffnung eine ähnliche Säure, welcher er den Namen ***Beta-Orseillesäure*** gab.

Er drückte die erstere durch die Formel $C_{32}H_{16}O_{14}$ und die letztere durch die Formel $C_{34}H_{18}O_{15}$ aus.

Sie bestehen in 100 Theilen aus:

	Alpha-Orseillesäure.			Beta-Orseillesäure.	
	I.	II.	III.	I.	II.
Kohlenstoff	60,00	60,98	60,78	60,07	60,20
Wasserstoff	5,03	5,00	4,98	5,06	5,26
Sauerstoff	34,97	34,02	34,24	34,87	34,54.

Die Verschiedenheit in den vorstehenden Analysen scheint

---

*) Daraus folgt, dass Stenhouse's Erythrin-Holzäther in der That Lecanor-Holzäther ist. Seine Zusammensetzung ist demnach:

				Stenhouse.	
				I.	II.
20 Aequiv.	Kohlenstoff	1500	59,12	59,30	59,36
11 „	Wasserstoff	137,2	5,40	5,52	5,69
9 „	Sauerstoff	900	35,48	35,18	34,95
		2537,2	100,00	100,00	100,00.

**) Ich glaube, dass das Orcin, welches sich in kleiner Menge neben dem Pseudo-Orcin, das von der Zersetzung des Pikro-Erythrins herrührte, findet, aus der Erythrinsäure erzeugt ist, welche neben dem Pikro-Erythrin unzersetzt geblieben war.

mir nicht gross genug, um die Aufstellung verschiedener Formeln rechtfertigen zu können; sind diese beiden Säuren verschieden, so sind sie jedenfalls mit einander isomer.

Ich schlage für dieselben die Formel

$$C_{34}H_{18}O_{14}$$

vor. Die Berechnung giebt folgende Zahlen:

34	Aequiv.	Kohlenstoff	2550	61,08
18	,,	Wasserstoff	224,6	5,38
14	,,	Sauerstoff	1400	33,54
			4174,6	100,00.

Ist diess die wahre Zusammensetzung der Orseillesäure, so muss die Formel des orseillesauren Baryts

$$C_{34}H_{18}O_{14} + BaO$$

sein; derselbe würde folgende Zusammensetzung haben:

					Alpha-orseillesaur. Baryt.		Beta-orseillesaur. Baryt.
					I.	II.	
34	Aequiv.	Kohlenstoff	2550	49,69	49,36	49,18	49,46
18	,,	Wasserstoff	224,6	4,37	3,83	3,79	4,12
14	,,	Sauerstoff	1400	27,30	27,32	27,54	27,90
1	,,	Baryt	956,8	18,64	19,49	19,49	18,52
			5131,4	100,00	100,00	100,00	100,00.

Angenommen, die obige Formel sei richtig, so folgt daraus, dass,

wenn wir von einem Aequiv. Orseillesäure $= C_{34}H_{18}O_{14}$
ein Aequiv. Lecanorsäure abziehen $= C_{18}H_8O_8$
$C_{16}H_{10}O_6$
und ein Aequiv. Wasser hinzufügen $= H\ O$
wir ein Aequiv. krystallis. Orcin erhalten $= C_{16}H_{11}O_7$.

Dieser Ansicht zufolge ist Orseillesäure eine gepaarte Säure, aus Orcin und Lecanorsäure bestehend, sie ist deshalb Orcin-Lecanorsäure eben so gut, wie Erythrinsäure Erypikrin-Lecanorsäure ist. Es wird dadurch deutlich, auf welche Weise sich der Lecanoräther mittelst siedendem Alkohol und das Orcin mittelst Alkalien bildet.

Es bleibt nur noch die Bildung der Erythrelesin- und Orsellesinsäuren zu erklären übrig. Wenn die im Vorhergehenden erwähnte Ansicht richtig ist, so müssen diese beiden Säuren identisch sein mit einer Verbindung von Lecanorsäure mit einem Aequivalent Wasser, denn

$$C_{18}H_9O_9 = C_{18}H_8O_8 + HO.$$

Die Zusammensetzung derselben würde folgende sein:

				Orsellesinsäure.	
				I.	II.
18 Aeq.	Kohlenstoff	1350	57,14	57,99	57,90
9 „	Wasserstoff	112,3	4,75	5,25	5,08
9 „	Sauerstoff	900	38,11	36,76	37,02
		2362,3	100,00	100,00	100,00.

Da die Zusammensetzung der Erythrelesinsäure noch nicht vollkommen festgestellt ist, so ist es unmöglich, über dieselbe etwas zu sagen.

Ich muss hier bemerken, dass ich vor einiger Zeit entdeckte, dass, wenn man Lecanorsäure in Aetzbaryt löst und daraus fällt, dieselbe ein Aequivalent Wasser aufgenommen hat und in $C_{18}H_9O_9$ umgewandelt worden ist; dieses Wasser giebt die Säure nicht wieder ab. Dieses Aequivalent Wasser wird in der Aetherverbindung durch C_4H_5O ersetzt, so dass es scheint, als mache dieser Aether keine Ausnahme von dem allgemeinen Gesetze, nach welchem das Aethyloxyd in den Aetherarten stets das Hydratwasser der Säure ersetzt. Die Substanz $C_{18}H_8O_8$ behält den alten Namen Lecanorin bei.

Stenhouse's Everninsäure scheint zu derselben Classe von Körpern wie die vorhergehenden zu gehören. Stenhouse giebt dieser Säure die Formel:

$$C_{34}H_{16}O_{14};$$

ich schlage vor, dieselbe durch

$$C_{36}H_{17}O_{15}$$

zu ersetzen. Dieselbe würde in 100 Theilen zusammengesetzt sein:

				Stenhouse.	
				I.	II.
36 Aeq.	Kohlenstoff	2700	61,19	61,63	61,61
17 „	Wasserstoff	212,1	4,78	5,00	5,16
15 „	Sauerstoff	1500	34,03	33,37	33,23
		4412,1	100,00	100,00	100,00.

Das Kali- und Barytsalz geben, nach diesen Formeln berechnet, Zahlen, welche mit den von Stenhouse gefundenen vollkommen übereinstimmen.

Everninsaures Kali:

				Stenhouse.	
				I.	II.
36 Aeq.	Kohlenstoff	2700	55,22	55,82	55,28
16 „	Wasserstoff	199,6	4,08	4,39	4,30
14 „	Sauerstoff	1400	28,64	27,49	28,12
1 „	Kali	589,9	12,06	12,30	12,30
		4889,5	100,00	100,00	100,00.

Everninsaurer Baryt:

				Stenhouse.	
				I.	II.
36 Aeq.	Kohlenstoff	2700	51,36	50,30	50,31
16 „	Wasserstoff	199,6	3,79	4,10	3,96
14 „	Sauerstoff	1400	26,65	27,08	27,38
1 „	Baryt	956,8	18,20	18,52	18,35
		5256,4	100,00	100,00	100,00.

Wenn wir von einem Aeq. Everninsäure $= C_{36}H_{17}O_{15}$
ein Aequivalent Lecanorsäure abziehen $= C_{18}H_8O_8$
$C_{18}H_9O_7$
und ein Aequivalent Wasser hinzufügen $= HO$
so erhalten wir ein Aeq. Everninsäure $= C_{18}H_{10}O_8$.

Everninsäure lässt sich deshalb als eine gepaarte Säure, aus Lecanor- und Evernesinsäure bestehend, betrachten. Daher wird es wahrscheinlich, dass die *Evernia Prunastri* bisweilen Lecanorsäure allein, wie sie Rochleder und Heldt fanden, bisweilen aber auch Lecanorsäure und Evernesinsäure, mit einander zu Everninsäure verbunden, wie es Stenhouse fand, enthalten mag. Das Orcin, welches durch Behandeln der Alkalien mit Everninsäure erzeugt worden ist, muss von der Lecanorsäure abgeleitet werden. Da Evernesinsäure eine beständigere Substanz als Lecanorsäure ist, so widersteht dieselbe der Einwirkung der Alkalien und wird durch Uebersättigen mit einer Mineralsäure aus der Flüssigkeit gefällt. Es ist wahrscheinlich, dass durch Auflösen von Everninsäure in Aetzkali ohne Ueberschuss des letzteren, Erhitzen der Lösung bis zum Sieden wie bei der Orsellesinsäure und Zusatz einer starken Säure eine Mischung von Lecanorsäure mit Evernesinsäure gefällt wird. Als aber Stenhouse Everninsäure mit überschüssigem Aetzkali oder Baryt behandelte und die Lösung einige Zeit lang sieden liess, so wurde die Lecanorsäure zersetzt. Ich möchte vermuthen, dass sich durch Behandeln von Everninsäure mit siedendem Alkohol sowohl Lecanoräther als auch Evernesinäther erzeugt. Stenhouse setzte ferner zu dem Alkohol Aetzkali, so dass Lecanor-

säure und Lecanoräther nothwendiger Weise zersetzt werden mussten.

Ich habe nun nur noch wenige Worte in Bezug auf Kane's Erythrylin anzuführen. Kane gab diesen Namen einer von ihm in der *Roccella tinctoria* gefundenen farbegebenden Substanz. Sie ist der Erythrinsäure analog, aber in ihrer Zusammensetzung so sehr von der letzteren verschieden, dass eine Identität beider nicht vermuthet werden kann. Erythrylin giebt unter seinen Zersetzungsproducten eine Substanz, welche dieselbe Zusammensetzung wie der Lecanoräther hat; ich vermuthe, dass dasselbe Lecanorsäure in einem ähnlichen Zustande der Verbindung enthält wie in der Erythrinsäure, Orseillesäure und Everninsäure. Kane giebt für die Formel des Erythrylins:

$$C_{22}H_{16}O_6.$$

Ich schlage vor, dieselbe in

$$C_{42}H_{29}O_{12}$$

umzuwandeln. Diese Zusammensetzung würde dann folgende sein:

				Kane.	
				I.	II.
42 Aeq.	Kohlenstoff	3150	66,85	66,88	65,53
29 „	Wasserstoff	361,9	7,68	8,13	8,38
12 „	Sauerstoff	1200	25,47	24,99	26,09
		4711,9	100,00	100,00	100,00.

Wird diese Formel angenommen, so folgt daraus, dass,

wenn von einem Aeq. Erythrylin	$= C_{42}H_{29}O_{12}$
ein Aeq. Lecanorsäure abgezogen	$= C_{18}H_8O_8$
	$C_{24}H_{21}O_4$
und 2 Aeq. Wasser hinzugefügt werden	$= H_2O_2$
die Formel entsteht:	$C_{24}H_{23}O_6.$

Nun ist $C_{24}H_{23}O_6$ die Formel, welche ich in meiner Arbeit über die *Roccella tinctoria* der Roccellsäure gab. Daraus scheint zu folgen, dass Erythrylin gleich ist Lecanorsäure, plus Roccellsäure, minus zwei Aequivalenten Wasser. Da Kane die Zersetzungsproducte nicht untersucht hat, so kann ich für diese Ansicht ihrer Zusammensetzung keine weiteren Gründe anführen.

Meiner Ansicht zufolge sind also Erythrylin, Erythrinsäure, Orseillesäure und Everninsäure gepaarte Säuren, in welchen Lecanorsäure den sauren Bestandtheil ausmacht; diese Säuren könnten also genannt werden Roccell-Lecanorsäure, Erypikrin-Le-

canorsäure, Orcin-Lecanorsäure und Evernesin-Lecanorsäure. Sie gleichen den gepaarten Säuren, die aus einfachen Säuren und neutralen Substanzen bestehen, deren Sättigungscapacität die nämliche wie der darin enthaltenen einfachen Säure ist. Sie ähneln deshalb der Hippursäure, die als eine Verbindung der Benzoësäure mit Glycocoll, minus zwei Aequivalenten Wasser, betrachtet werden kann. Bevor diese Ansicht jedoch als feststehend betrachtet werden kann, wird es nothwendig sein, sorgfältig die von der Lecanor-, Erythrin- und Orseillesäure abgeleiteten Aether in Bezug auf ihre Krystallform, das specifische Gewicht und die Einwirkung des Lichtes zu prüfen und ferner Orsellesinsäure, Erythrelesinsäure und Lecanorsäure genau zu vergleichen. Wenn die aus verschiedenen Quellen erhaltenen Aether dieselben physikalischen Eigenschaften besitzen und wenn Orsellesin- und Erythrelesinsäure sich in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung als identisch mit Lecanorsäure erweisen, die in Alkali gelöst und wieder gefällt worden ist, so behaupte ich, dass meine Ansicht über die Zusammensetzung dieser Substanzen ihre Metamorphosen am besten erklärt.

III.

Untersuchung eines chinesischen Wachses.

Von

B. C. Brodie.

(Philosophic. Magaz. XXXIII, p. 378.)

Die Wachsart, welche den Gegenstand nachstehender Untersuchung ausmachte, war aus China als Handelsartikel eingeführt worden. Dem äussern Anschein nach hat sie mit dem Wallrath die grösste Aehnlichkeit. Eben so, wie dieser, war sie von weisser Farbe und krystallinisch, unterschied sich aber von demselben durch grössere Härte und Sprödigkeit, auch war das Krystallgefüge mehr fasrig zu nennen. Der Schmelzpunct dieses Wachses ist nahe bei 83°. Es ist in Aether und Alkohol nur

hr wenig löslich, löst sich aber in Naphta mit der grössten ichtigkeit und kann aus dieser Flüssigkeit krystallisirt erhalten erden. Diese Substanz wird gewöhnlich als ein Pflanzenwachs trachtet; vergleicht man aber die Angaben über ihren Ursprung, erscheint es wahrscheinlicher, dass dieselbe, eben so wie das enenwachs, das Secret eines Insectes sei. Sir George aunton erwähnt in seiner Beschreibung China's eines Wachs von einem Insecte, das einen Handelsartikel ausmacht; in m Werke desselben befindet sich eine Zeichnung des Insectes, wie des Baumes, auf welchem es lebt. Andere Reisende ben einen ähnlichen Bericht. In den *Comptes rendus* vom hre 1840 findet sich eine Abhandlung von Stanislaus Jun, in welcher dieses Wachs beschrieben wird; er behauptet, ese Wachsart sei das Product eines Insectes, und führt verhiedene chinesische Schriftsteller über Agricultur an, die des sectes, so wie der Pflanzen, die zu seiner Nahrung dienen, wähnen; unter letzteren befindet sich *Rhus succedaneum*. Derlbe Schriftsteller gab Lewy, der sich mit einer Untersuchung eser Wachssubstanzen beschäftigte, ein Stück dieses Wachses, elches aller Wahrscheinlichkeit nach Insectenwachs war.

Das Vorkommen eines anderen wachsproducirenden Insectes, sser den Bienen, nämlich des *Coccus ceriferus*, ist in Bezug f die Frage des Ursprungs des Wachses in dem Insect, so ie auf die chemische Umwandlung, durch die das Wachs erugt worden ist, von höchstem Interesse.

Das chinesische Wachs, so wie es im Handel vorkommt, ist ne Substanz von beinahe chemischer Reinheit. Alkohol zieht s demselben geringe Mengen einer fettigen Substanz aus; bei r Destillation erhält man Spuren von Acroleïn, welches letzre man unter den Destillationsproducten des reinen Wachses cht findet. Die Unreinigkeiten sind so gering, dass sie nicht Betracht kommen können.

Ich nannte diese Substanz eine Wachsart, und obgleich dielbe in der That mehr Aehnlichkeit mit Wallrath oder mit Steain als mit gewöhnlichem Bienenwachse hat, besteht dieselbe och nur aus Cerin, d. h. aus Cerotinsäure, die mit gewissen ndern wachsartigen Substanzen gemischt ist, und aus diesen ubstanzen besteht das Bienenwachs. Die genaue Untersuchung r chemischen Natur des chinesischen Wachses wird über die

merkwürdige Beziehung, die zwischen diesen Substanzen besteht, einiges Licht verbreiten und uns den Alkohol der Cerotinsäure kennen lehren.

Cerotin.

Chinesisches Wachs kann lange Zeit entweder mit verdünnter oder mit concentrirter Kalilauge gekocht werden, ohne dass man Zeichen einer Verseifung bemerkt. Schmilzt man dasselbe aber mit Kalihydrat, so wird es sehr leicht zersetzt. Diese Zersetzung wird am besten in einem eisernen Gefässe über einer Gasflamme oder mässigem Feuer vorgenommen. Die Masse ist nach beendigter Einwirkung in siedendem Wasser löslich und giebt eine milchige Lösung. Aus dieser Lösung kann man sich zwei Substanzen verschaffen: die eine derselben ist eine Säure, die, mit Baryt verbunden, durch Fällung der Seife mittelst Chlorbaryum erhalten werden kann; die andere ist wachsartiger Natur, sie wird erhalten durch Waschen des Barytsalzes mit einer geeigneten Flüssigkeit, wie Alkohol, Aether oder Naphta. Die Seife wird, nach dem Fällen mit Chlorbaryum, vollkommen klar; um die Substanz, welche sich nicht mit dem Baryt verbindet, zu erhalten, wird das Barytsalz zuerst durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt, getrocknet und pulverisirt.

Es ist gut, um eine theilweise Trennung des Salzes von den anderen Substanzen zu bezwecken, dasselbe mit einer reichlichen Menge von siedendem Alkohol auszuwaschen und die Lösung noch heiss durch leinenes Zeug zu filtriren. Nachdem diese Operation zwei bis drei Mal wiederholt worden ist, wird die Substanz, welche durch das Filter gegangen ist, in dem nämlichen Alkohol gelöst und die Lösungen auf gleiche Weise, aber durch Papier filtrirt, um die unvermeidlich durch das leinene Zeug mit hindurchgegangenen Theilchen des Barytsalzes abzuscheiden. Die Auflösung wird durch Zusatz einer kleinen Menge von Naphta zu dem Alkohol sehr erleichtert. Nachdem die Substanz durch Krystallisiren aus Aether oder aus absolutem Alkohol gereinigt worden ist, ist der Schmelzpunct derselben bei 79°. Vor der Analyse wurde diese Substanz in absolutem Alkohol und Aether aufgelöst und die Auflösung filtrirt. Diese Vorsichtsmaassregel ist nothwendig, da die Naphta Spuren des

Barytsalzes auflöst. Die Substanz gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,258 Grm. gaben 0,7725 Kohlensäure und 0,327 Wasser.

II. Die Zahlen dieser Analyse waren unrichtig.

III. 0,2602 Grm. von einer anderen Darstellung gaben 0,7785 Kohlensäure und 0,334 Wasser. Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	81,55	81,76	81,59
Wasserstoff	14,08	14,25	14,26
Sauerstoff	4,37	3,99	4,15
	100,00	100,00	100,00.

Sie geben die Formel:

$$C_{54}H_{56}O_2.$$

	Atomgewicht.	In 100 Th. berechnet.
C_{54}	324	81,81
H_{56}	56	14,14
O_2	16	4,05
	396	100,00.

Diese Formel ist die eines Alkohols. Andere Versuche bestätigten, dass dieser Körper in der That zu der Classe der Alkohole gehört. Ich nenne denselben *Cerotin*. Wird diese Substanz nach Dumas's Methode mit Kalikalk erhitzt, so entweicht Wasserstoff und bei sorgfältiger Leitung erhält man kaum Spuren eines anderen flüchtigen Productes. In der Röhre findet sich eine Säure. Dieser Versuch erfordert beträchtliche Hitze; ich fand, dass derselbe am besten vorgenommen werden kann, wenn man ein langes Verbrennungsrohr mittelst zwei Korken in einer weiten Porcellanröhre befestigt und auf diese Weise ein Luftbad bildet. Der Apparat wird in einem Verbrennungsofen mit Kohlen geheizt. Es lässt sich nach dieser Methode die Hitze auf das Genaueste reguliren. Nachdem die Säure auf die gewöhnliche Weise, deren Einzelheiten ich wohl nicht anzuführen brauche, gereinigt worden ist, stellt sie eine Substanz von sehr krystallinischem Gefüge dar, welche in ihren Eigenschaften der Cerotinsäure aus dem Bienenwachs sehr ähnelt; die Analyse zeigte, dass sie mit dieser identisch ist. Der Schmelzpunct dieses Präparates war einen Grad höher als der der Cerotinsäure des Bienenwachses, er betrug nämlich 81°.

0,259 Grm. gaben 0,754 Kohlensäure und 0,309 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen in 100 Theilen:

Kohlenstoff	79,39
Wasserstoff	13,28
Sauerstoff	7,33
	100,00;

sie stimmen mit der Formel:

$$C_{54}H_{54}O_4,$$

diese giebt in 100 Theilen:

C_{54}	79,02
H_{54}	13,17
O_4	7,81
	100,00.

Ich stellte ferner das Silbersalz dieser Säure dar. Die zu seiner Darstellung angewendete Methode ist dieselbe, welche ich bei der Cerotinsäure aus dem Bienenwachs anwendete.

I. 0,3775 Grm. dieses Salzes gaben 0,862 Kohlensäure und 0,349 Wasser;

II. 0,3625 Grm. dieses Salzes gaben 0,833 Kohlensäure und 0,3385 Wasser.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	62,27	62,74
Wasserstoff	10,27	10,38
Sauerstoff u. Silber	27,46	26,88
	100,00	100,00.

I. 0,654 Grm. desselben Salzes gaben 0,135 Grm. Silber;

II. 0,629 Grm. desselben Salzes gaben 0,1305 Grm. Silber.

Die Formel des Silbersalzes der Cerotinsäure erfordert in 100 Theilen:

C_{54}	62,66
H_{53}	10,55
O_4	6,19
Ag	20,90
	100,00.

Schwefelsaures Cerotyloxyd.

Wenn man Cerotin in der Kälte mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so wird dasselbe nur zum Theil und zwar nur an der Oberfläche angegriffen. Wird Hitze angewendet, so röthet sich die Masse unter Zersetzung. Wurde das Cerotin aber im Zustande feiner Zertheilung angewendet, so wie es durch Krystallisiren aus dem Aether gewonnen wird, und in dieser Form mit Schwefelsäure zusammengebracht, so wird jede Zersetzung vermieden und es findet eine vollkommene Verbindung

der Säure mit dem Cerotin statt. Die körnigen Krystalle wurden zwischen Fliesspapier getrocknet und darauf mit Schwefelsäure zwei oder drei Stunden lang digerirt; ich setzte so viel Schwefelsäure hinzu, dass die Masse als ein flüssiger Brei erschien. Ich brachte darauf die Masse in kaltes Wasser und wusch sie dann mit derselben Flüssigkeit auf einem Filter aus. So lange als die Waschwässer sauer reagirten, so lange waren sie vollkommen hell; als aber alle Säure entfernt war, gingen dieselben trübe durch das Filter. Nachdem alle anhängende Säure ausgewaschen worden war, wurde die Substanz im leeren Raume getrocknet und nach vollständigem Trocknen in Aether gelöst und aus dieser Flüssigkeit krystallisirt. Unter diesen Bedingungen ist es selbst in Wasser vollständig löslich und löst sich mit der grössten Leichtigkeit in Wasser, zu welchem die geringste Menge Alkohol gesetzt worden war. Wurde die wässrige Lösung bei gelinder Wärme verdampft, so bleibt das Salz in der Gestalt eines weichen Wachses zurück.

I. 0,333 Grm. dieser Substanz gaben 0,912 Kohlensäure und 0,3915 Wasser.

II. 0,3317 Grm. derselben Substanz gaben 0,9025 Kohlensäure und 0,3865 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	74,67	74,20
Wasserstoff	13,06	12,95
Sauerstoff	12,27	12,85
	100,00	100,00.

Ich konnte aus Mangel an Material keine andere Bestimmung des Schwefels als die durch Verlust vornehmen.

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$SO_3, C_{54}H_{55}O + HO,$$

sie schliessen jede andere ähnliche Formel aus und bestimmen die Constitution dieser Verbindung.

	Atomgewicht.	In 100 Theilen.
C_{54}	324	74,31
H_{56}	56	12,84
O_5	40	
S	16	12,84
	436	100,00.

Wendet man die gebräuchliche chemische Sprache für derartige Verbindungen an, so lässt sich diese Substanz als schwe-

felsaures Cerotyloxyd betrachten, das ein Aequivalent Wasser enthält. Cerotyl $C_{54}H_{55}$ würde demnach das hypothetische Radical dieses Alkohols sein.

Chlorcerotin-Aldehyd. — Chlorcerotal.

Die Einwirkung des Chlors auf Cerotin liefert uns einen neuen Beweis für die Analogie der chemischen Constitution zwischen Alkohol und dem Cerotin, ungeachtet dieselben in der Alkoholreihe durch einen grossen Zwischenraum getrennt sind. Es wird eine dem Chloral analoge Substanz gebildet, zwei Aequivalente Wasserstoff treten aus ohne Substitution und die Substanz bildet anscheinend ein Aldehyd, ehe Chlor eintritt. Chlor erzeugt eine ähnliche Veränderung im Ansehen der Substanz wie die, welche durch Einwirkung des Chlors auf Cerotinsäure stattfindet. Der Charakter des Wachses ist völlig zerstört und die Substanz ist in einen vollkommen durchscheinenden, gelblichgefärbten Körper umgewandelt, der das Aussehen und die Consistenz eines Gummiharzes hat und durch Reiben stark elektrisch wird. Dieser Versuch wurde durch Hindurchleiten von Chlor durch die in einem Gefäss im Wasserbade geschmolzene Substanz angestellt. Das Gas war getrocknet worden. Die Einwirkung ging nur langsam vor sich und der Versuch musste einige Tage lang fortgesetzt werden. Nachdem keine Einwirkung mehr stattfand, wurde die Substanz mit Wasser gekocht, im Wasserbade getrocknet und analysirt.

I. 0,394 Grm. Substanz gaben 0,5435 Kohlensäure und 0,169 Wasser.

II. 0,4404 Grm. derselben Substanz gaben 0,6120 Kohlensäure und 0,186 Wasser.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	37,62	37,89
Wasserstoff	4,77	4,70
Sauerstoff und Chlor	57,61	57,41
	100,00	100,00.

I. 0,51075 Grm. dieser Substanz gaben 1,141 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,2814 Chlor.

II. 0,7035 Grm. derselben Substanz gaben 1,574 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,388 Chlor.

III. 0,667 Grm. dieser Substanz gaben 1,489 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,3673 Chlor.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Chlor	55,11	55,10	55,07.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel:

$$C_{54}\begin{cases}H_{13\frac{1}{4}}\\Cl_{40\frac{3}{4}}\end{cases}O_2.$$

Die Theorie giebt in 100 Theilen:

C_{54}	38,12
$H_{13\frac{1}{4}}$	4,79
$Cl_{40\frac{3}{4}}$	55,20
O_2	1,89
	100,00.

Es lässt sich nur schwierig mit Gewissheit bestimmen, wenn die Einwirkung des Chlors auf die Substanz beendigt ist, und ich habe deshalb die Aequivalente mit Brüchen geschrieben, weil sich dieselben besser mit der Analyse als die ganzen Zahlen $C_{54}\begin{matrix}H_{13}\\Cl_{41}\end{matrix}O_2$ vertragen.

Aus der Analyse geht mit Bestimmtheit hervor, dass diese Substanz nicht länger dem Alkoholtype angehört, denn zwei Aequivalente Wasserstoff mehr in der Formel würden über 0,3 p. C. mehr Wasserstoff erfordern, als gefunden wurden, ein Fehler, der höchst unwahrscheinlich ist.

Cerotinsäure, durch Verseifen des Wachses erhalten.

Das Auswaschen des Barytsalzes, wodurch das Cerotin getrennt wird, ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Am besten wird dasselbe mit Naphta-Alkohol und Naphta-Aether bewirkt. Die durch Ausscheiden aus dem Barytsalz erhaltene Wachssäure wird zuerst durch längere Zeit fortgesetztes Sieden mit Wasser in einem offenen Gefässe, um jede Spur von Naphta zu vertreiben, und darauf durch wiederholtes Krystallisiren aus Aether gereinigt. Die auf diesem Wege erhaltene Substanz schmilzt bei 78—79° C. Dem Aussehen nach gleicht diese Säure vollkommen der Cerotinsäure, mit welcher sie auch gleichen Schmelzpunct hat. Die durch öfter wiederholtes Krystallisiren gereinigte Substanz wurde analysirt.

I. 0,2632 Grm. gaben 0,765 Kohlensäure und 0,3035 Wasser.
II. 0,2631 „ „ 0,7626 „ „ 0,3095 „
III. 0,232 „ „ 0,6695 „ „ 0,274 „

Diese Zahlen geben in **100** Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	79,26	79,04	78,70
Wasserstoff	12,81	13,07	13,12
Sauerstoff	7,93	7,89	8,18
	100,00	100,00	100,00.

Die Formel

$$C_{54}H_{54}O_4$$

erfordert:

C_{54}	79,02
H_{54}	13,17
O_4	7,81
	100,00.

Ich stellte das Silbersalz dieser Säure dar.

I. **0,656** Grm. dieses Salzes gaben **0,1335** Silber.

II. **0,6635** Grm. gaben **0,1355** Silber;

in **100** Theilen:

	I.	II.
Silber	20,35	20,42.

I. **0,4675** Grm. dieses Salzes gaben **1,072** Kohlensäure und **0,431** Wasser.

II. **0,4655** Grm. gaben **1,0767** Kohlensäure und **0,4295** Wasser; in **100** Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	62,53	63,04
Wasserstoff	10,24	10,25
Sauerstoff und Silber	27,23	26,71
	100,00	100,00.

Die Formel

$$C_{54}H_{53}O_3 + AgO$$

erfordert:

C_{54}	62,66
H_{53}	10,25
O_4	6,19
Ag	20,90
	100,00.

Die Differenz zwischen der berechneten und gefundenen Silbermenge beträgt nahe an **0,5** p. C.; ohne Zweifel rührt sie von der Säure anhängenden Spuren von Cerotin her, die ungeachtet der grössten Sorgfalt nicht entfernt werden konnten. Ich fand, dass die Menge des Silbers mit der Reinigung des Salzes durch Umkrystallisiren zunimmt, obgleich ich in dem Schmelzpunct nicht die geringste Veränderung wahrnehmen konnte. Das

Silbersalz, das mit einer Säure von der nämlichen Darstellung wie oben und von genau demselben Schmelzpunct dargestellt worden war, gab bei zwei Bestimmungen 20,07 und 20,09 p. C. Silber. Ich werde sogleich zeigen, dass die für diese Säure gegebene Formel durch die Analyse der durch Destillation aus dem Wachs erhaltenen übereinstimmt.

Destillation des Cerotins.

Cerotin erfordert zu seiner Destillation eine hohe Temperatur. Die Operation ist, in Folge der Bildung einer kleinen Menge Wasser, mit schwachen Explosionen begleitet. Das Destillat ist vollkommen farblos und giebt, wenn es zwischen Fliesspapier gepresst wird, kaum eine Spur von Oel. Dem Aussehen nach gleicht es dem Cerotin, nur ist der Schmelzpunct etwas niedriger, nämlich 70°.

Das Destillat enthält einen grossen Theil Kohlenstoff mehr als die Substanz. Ein Theil derselben, der bei 73° schmolz und durch Krystallisiren gereinigt worden war, gab bei der Analyse 83,20 Kohlenstoff und 14,22 p. C. Wasserstoff, es ist aber schwierig, den Schmelzpunct über 73° zu erhöhen. Durch den constanten Schmelzpunct wurde ich anfänglich veranlasst, diese Substanz für eine neugebildete Sauerstoffverbindung zu halten. Später fand ich aber, dass der Schmelzpunct bis auf 79° erhöht werden kann; es ist diess der Schmelzpunct des Alkohols, während eine Substanz von niedrigerem Schmelzpunct zurückbleibt. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass dieser Theil des Cerotins unverändert überdestillirt, während ein anderer Theil sich in festen Kohlenwasserstoff und Wasser zersetzt. Ich fand in der That, dass der Kohlenstoffgehalt sich in dem Grade vermindert, als der Schmelzpunct steigt.

Destillation von chinesischem Wachse.

Das chinesische Wachs wird durch Hitze zersetzt. Das Destillat besteht aus zwei Theilen, die zuerst übergehenden Antheile sind aus einer Fettsäure und einem Theile gebildet, welcher durch Kali nicht angegriffen wird; die Säure lässt sich von demselben durch Verseifung trennen. Die gebildete Seife schwimmt oben auf und wird vermittelst eines Hebers getrennt. Ich will nun zuerst die Analyse dieser Säure anführen, die jedenfalls die-

selbe Säure als die durch Verseifung des Wachses selbst erhaltene Säure ist. Der Schmelzpunct dieser Säure kann durch wiederholte Abscheidungen aus der Seife, Reinigen und Krystallisiren aus Aether bis auf 80—81° C. erhöht werden, welches auch wahrscheinlich der wahre Schmelzpunct der Cerotinsäure ist.

0,2613 Grm. dieser Säure gaben 0,7555 Kohlensäure und 0,3075 Wasser; in 100 Theilen:

Kohlenstoff	78,85
Wasserstoff	13,08
Sauerstoff	8,07
	100,00.

Die aus der Formel berechneten Zahlen sind:

C_{54}	79,03
H_{54}	13,17
O_4	7,81
	100,00.

Das Silbersalz dieser Säure, wie gewöhnlich dargestellt, gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,3625 Grm. dieses Salzes gaben 0,827 Kohlensäure und 0,332 Wasser; in 100 Theilen:

Kohlenstoff	62,21
Wasserstoff	10,18
Sauerstoff u. Silber	27,61
	100,00.

I. 0,649 Grm. des Salzes gaben 0,139 Grm. Silber;

II. 0,626 Grm. des Salzes gaben 0,13375 Grm. Silber.

Diesen Bestimmungen entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.
Silber	21,42	21,19.

Die Formel

$$C_{54}H_{53}O_3 + Ag\ O$$

erfordert:

C_{54}	62,66
H_{53}	10,25
O_4	6,19
Ag	20,90
	100,00.

Cerolen.

Der Antheil des Destillats, von welchem die Seife durch Abgiessen und wiederholtes Waschen und Sieden mit Wasser ge-

trennt worden ist, besteht aus einem festen Kohlenwasserstoffe oder einer derjenigen Substanzen, die man unter dem allgemeinen Namen Paraffin versteht und mit einander verwechselt. Diese Substanz ist mit einer gewissen Menge Oel gemischt, das sich fast gänzlich durch Pressen zwischen Fliesspapier abscheiden lässt. Wird diese Substanz aus Naphta-Alkohol oder aus Aether krystallisirt, so lässt sie sich mit dem Schmelzpunct 57—58° erhalten. In diesem Zustande ist sie beim Erkalten sehr krystallinisch und zeigt die allgemeinen Eigenschaften der unter dem Namen Paraffin begriffenen Substanz.

I. 0,2555 Grm. gaben 0,802 Kohlensäure und 0,331 Wasser.
II. 0,2593 Grm. gaben 0,810 Kohlensäure und 0,332 Wasser; in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	85,60	85,20
Wasserstoff	14,39	14,23
	99,99	99,43.

Diese Analysen entsprechen der Formel:

		Berechnet.
C_{54}	324	85,71
H_{54}	54	14,28
	378	99,99.

Ich bezeichne diese Substanz mit dem Namen *Ceroten*. Nach der Entdeckung des Alkokols war vorauszusetzen, dass der Kohlenwasserstoff und das Cerotin in der Beziehung stehen, welche durch die Formel ausgedrückt wird, da dieser Kohlenwasserstoff das ölbildende Gas des Wachsalkohols ist. Es war jedoch wünschenswerth, eine Methode zur Bestimmung der Formel ausfindig zu machen. Ich untersuchte deshalb die Einwirkung des Chlors auf diese Substanz.

Chlor-Ceroten.

Wenn man feuchtes Chlorgas über geschmolzenes Ceroten nach der oben beschriebenen Methode leitet, so geht die Einwirkung schnell vor sich. Es verliert seinen wachsähnlichen Charakter, wird gummiähnlich und verwandelt sich zuletzt in ein durchscheinendes Harz; in dem Verhältniss, als der Chlorgehalt zunimmt, wird die Substanz immer härter und wird zuletzt sehr hart und zerspringt beim Erkalten nach allen Richtungen. Die Einwirkung geht nur sehr langsam, schneller aber noch mit

feuchtem als mit trocknem Chlorgase vor sich. Die Operation wurde einige Wochen fortgesetzt, bis keine Spur von gebildeter Chlorwasserstoffsäure mehr bemerkt werden konnte.

Während der Dauer der Operation wurden von Zeit zu Zeit Proben analysirt.

0,303 Grm. der ersten Probe gaben 0,3495 Grm. Kohlensäure und 0,0965 Wasser; in 100 Theilen:

Kohlenstoff	31,46
Wasserstoff	3,54
Chlor	65,00
	100,00.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel

$$C_{54} \begin{cases} H_{35} \\ Cl_{19} \end{cases}$$

überein; dieselbe erfordert in 100 Theilen:

C_{54}	31,31
H_{35}	3,39
Cl_{19}	65,30
	100,00.

Nach einem Zwischenraume von drei Tagen gab eine analysirte Probe:

I. 0,376 Grm. gaben 0,4060 Kohlensäure und 0,9085 Wasser.

II. 0,362 Grm. gaben 0,3915 Kohlensäure und 0,1005 Wasser.

Diese Analysen geben in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	29,45	29,49
Wasserstoff	2,91	3,09
Chlor	68,64	67,42
	100,00	100,00.

Die Formel $C_{54} \begin{cases} H_{33} \\ Cl_{21} \end{cases}$ erfordert:

C_{54}	29,43
H_{33}	2,99
Cl_{21}	67,58
	100,00.

Nach einem abermaligen Zwischenraume von einigen Tagen gab die Substanz bei der Analyse:

I. 0,4434 Grm. gaben 0,464 Kohlensäure und 0,115 Wasser.

II. 0,309 Grm. gaben 0,323 Kohlensäure und 0,08 Wasser; oder in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	28,54	28,51
Wasserstoff	2,79	2,88
Chlor	68,67	68,61
	100,00	100,00.

Obgleich zwischen diesen und den letzteren Analysen die Einwirkung des Chlors beträchtliche Zeit lang fortgesetzt worden war, so zeigte die Formel eine Differenz von fast einem Aequivalent Chlor.

Die Formel $C_{54}\begin{cases} H_{32} \\ Cl_{22} \end{cases}$ erfordert:

C_{54}	28,76
H_{32}	2,84
Cl_{22}	68,40
	100,00.

Diese Analysen bestimmen die Beziehung des Wasserstoffs zum Kohlenstoff in dem Ceroten mit Gewissheit und heben über die Natur dieses Kohlenwasserstoffs jeden Zweifel. Lewy versuchte die Dampfdichtigkeit des Paraffins aus dem Bienenwachse zu bestimmen, er gelangte aber zu keinem Resultate, da diese Substanz, während der Umwandlung in Dampf, durch die Bildung einer kleinen Menge von Kohlenwasserstoffgas verändert wurde; das Paraffin blieb übrigens weiss und die Analyse ergab die Zusammensetzung unverändert. Es ist von den Chemikern bemerkt worden, dass durch wiederholte Destillationen des Bienenwachses der feste Kohlenwasserstoff aus dem Destillat verschwindet. Diese Beobachtungen zeigen uns die Quelle des Oeles, das bei der Destillation des chinesischen Wachses entsteht, nämlich die Umwandlung des Cerotens in isomere Kohlenwasserstoffe. In der That, wenn Ceroten in einer gebogenen zugeschmolzenen Röhre destillirt und wieder destillirt wird, so dass die Destillation unter starkem Drucke vor sich geht, so wird nach zwei Destillationen das Destillat flüssig und der feste Kohlenwasserstoff ist gänzlich verschwunden. Der Versuch wurde nach sechs Destillationen durch Springen des erhitzten Endes der Röhre, wobei eine grosse Menge brennbares Gas austrat, beendigt; das im anderen Ende der Röhre angesammelte Oel war eine Mischung von Kohlenwasserstoffen von verschiedenem Siedepunct, von 75° nämlich bis 260° C. Es war keine Spur einer festen Substanz zu bemerken.

Wenn wir uns von den Zersetzungsproducten zu der Analyse des chinesischen Wachses selbst wenden, so stossen wir auf Zahlen, welche mit der Vorstellung von der chemischen Stellung dieser Substanz in der Classe der Aetherverbindungen in vollkommenem Einklange stehen.

Um diese Substanz zu reinigen, wurde sie aus Naphta und Alkohol krystallisirt, mit Aether gewaschen, um die Naphta zu entfernen, mit Wasser gekocht und aus absolutem Alkohol krystallisirt; in letzterem löst es sich, jedoch mit Schwierigkeit. Ihr Schmelzpunct ist bei 82° C.

I. 0,2644 Grm. gaben 0,798 Kohlensäure und 0,323 Wasser.

II. 0,2622 Grm. gaben 0,79 Kohlensäure und 0,3205 Wasser; oder in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	82,31	82,16
Wasserstoff	13,57	13,58
Sauerstoff	4,12	4,26
	100,00	100,00.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel:

C_{108}	648	82,23
H_{108}	108	13,71
O_4	32	4,06
	788	100,00.

Diese Formel erklärt die Zersetzung des chinesischen Wachses durch Verseifung und durch Wärme.

In dem ersten Falle:

$$C_{108}H_{108}O_4 + KO, HO = C_{54}H_{53}O_3, KO + C_{54}H_{56}O_2.$$

In dem zweiten:

$$C_{108}H_{108}O_4 = C_{54}H_{54}O_4 + C_{54}H_{54}.$$

Schliesslich bemerke ich, dass es meine Absicht ist, in der nächsten Zeit eine Abhandlung über das Myricin des Bienenwachses zu veröffentlichen; ich erwähne hierbei, dass ich bei dieser Untersuchung zwei neue Substanzen mit den Formeln

$$C_{60}H_{62}O_2 \text{ und } C_{92}H_{92}O_4$$

gefunden habe.

IV.

Ueber das Furfurol.

Von

A. Cahours.

(Annal. de Chimie et de Phys. XXIV, p. 277.)

Döbereiner bemerkte, dass bei der Darstellung der Ameisensäure mittelst Stärke, Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure ein sehr flüchtiges Oel sich bildete, das er mit dem Namen *künstliches Ameisenöl* bezeichnete. Stenhouse erhielt später dasselbe Product in reichlicher Menge, als er ein Gemenge von zwei Theilen Hafermehl, zwei Theilen Wasser und einem Theil höchst concentrirter Schwefelsäure so lange destillirte, bis die Destillationsproducte einen Geruch nach schwefliger Säure zeigten. In der neueren Zeit endlich stellte Fownes dieselbe Substanz durch Destillation eines Gemenges von Kleie und verdünnter Schwefelsäure dar, er nannte dieselbe *Furfurol* (Kleienöl). Dieses Verfahren, wodurch das fragliche Oel in weit grösseren Quantitäten als nach den beiden anderen Methoden erhalten wurde, gestattete diesem Chemiker ein gründliches Studium dieser interessanten Substanz.

Eines der wichtigsten Derivate des Furfurols ist ohne Zweifel dasjenige, das sich durch Einwirkung von Ammoniak erzeugt; dieser Körper wurde von Fownes mit dem Namen *Furfuramid* bezeichnet, um an die Analogie mit dem Hydrobenzamid zu erinnern. Laurent und Gerhardt schlossen aus dem niedrigen Siedepuncte des Furfurols und aus der Zusammensetzung des Furfuramids, dass das Mischungsgewicht dieses Oeles auf das Drittheil des von Fownes angenommenen reducirt werden und in Folge dessen die von diesem Chemiker aufgestellte Formel:

$$C_{30}H_{12}O_{12}$$

in die weit einfachere:

$$C_{10}H_4O_4$$

verwandelt werden müsste.

In der Absicht, diese Behauptung zu prüfen, nahm ich von Neuem eine Untersuchung des Furfurols vor.

Zur Darstellung des Furfurols benutzte ich die von Fownes angegebene Methode, wendete jedoch eine etwas geringere Menge von Schwefelsäure an; ich erhielt beständig eine grössere Quantität Furfurol als jener Chemiker, wie aus folgenden Versuchen zu ersehen ist.

Ich brachte in eine Blase von 72—75 Litern Capacität 1,5 Kilogramm Kleie und 1,5 Kilogramm höchst concentrirte Schwefelsäure, welche ich vorher mit drei Litern Wasser verdünnt hatte; ich wiederholte den Process vier Mal hintereinander und unterbrach denselben sogleich, sobald ein starker Geruch nach schwefliger Säure wahrgenommen wurde.

Ich operirte demnach mit 6 Kilogrammen Kleie, wie man sie käuflich erhält, und wendete dazu fünf Kilogramme Schwefelsäure von 66° und zwölf Liter Wasser an.

Mit diesen Verhältnissen erhielt ich durch Digestion über geschmolzenem Chlorcalcium und vorsichtige Rectificationen 104 Grammen rohes Furfurol und ein mit Furfurol gesättigtes Wasser, das in Berührung mit Ammoniak 54 Grm. Furfuramid, 57 Grm. Furfurol entsprechend, erzeugte, ich erhielt also im Ganzen 158 Grm. oder 2,63 p. C.

Berücksichtigt man den unvermeidlichen Verlust, welcher derartige Operationen stets begleitet, so kann man wohl annehmen, dass die Kleie nach diesem Verfahren 2,75—2,80 p. C. ihres Gewichtes an Furfurol geliefert hat.

Diese Quantität ist das Dreifache der von Fownes erhaltenen.

Ein zweiter Versuch, unter denselben Bedingungen, jedoch mit etwas weniger Schwefelsäure angestellt, gab mir folgende Resultate.

Ich wendete zu zwei verschiedenen Malen zwei Kilogramme Kleie, 1,5 Kilogramm concentrirte Schwefelsäure, mit vier Litern Wasser verdünnt, und 4 Kilogr. Kleie, drei Kilogr. Schwefelsäure und 8 Liter Wasser an.

In dem einen Falle erhielt ich 60 Grammen Furfurol und ein mit demselben gesättigtes Wasser, das mir, mit Ammoniak zusammengebracht, 38 Grammen Furfuramid gab; letztere Menge entspricht 41 Grammen Furfurol, die Gesammtmenge desselben betrug also 101 Grammen oder 2,52 p. C.

Bei einer dritten Darstellung von Furfurol, bei welcher ich vier Kilogramme Kleie, 3,20 Kilogramme Schwefelsäure und 10

Liter Wasser anwendete, erhielt ich im Ganzen 103 Grm. oder 2,58 p. C. Furfurol.

Aus vorstehenden Versuchen lässt sich mit Gewissheit schliessen, dass frische Kleie mindestens 2,75 p. C. ihres Gewichtes an Furfurol liefern kann.

Es entsteht nun die Frage, von welcher Beschaffenheit die in der Kleie enthaltene Substanz sei, welche sich bei Gegenwart von Schwefelsäure zerlegt und Furfurol erzeugt, da letzteres augenscheinlich nicht in der Kleie enthalten ist, wie ich mich durch Destillation einer grossen Menge derselben mit Wasser allein überzeugte. Unter den Bestandtheilen der Kleie befinden sich Holzfaser, Stärke und Kleber; ich prüfte nun die Einwirkung der Schwefelsäure auf eine jede dieser Substanzen für sich, ohne dass ich auch nur eine Spur von Furfurol erhielt, ich musste deshalb die Bildung dieses interessanten Oeles einem andern Bestandtheil der Kleie zuschreiben.

Das nach der angegebenen Methode dargestellte Furfurol siedet bei 162° und besitzt ausserdem alle von Fownes angeführten Eigenschaften.

Bei der Analyse gab mir diese Substanz folgende Resultate:

I. 0,625 Grm. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,242 Grm. Wasser und 1,428 Kohlensäure.

II. 0,600 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,229 Wasser und 1,373 Kohlensäure.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	62,31	62,38
Wasserstoff	4,29	4,23
Sauerstoff	33,40	33,39
	100,00	100,00.

Die Berechnung giebt:

C_{10}	750	62,50
H_4	50	4,17
O_4	400	33,33
	1200	100,00.

Diese Zahlen stimmen vollkommen mit denen von Fownes überein. Um über die von diesem Chemiker angenommene und die von Laurent und Gerhardt vorgeschlagene Formel entscheiden zu können, bestimmte ich die Dampfdichtigkeit dieses Productes; ich erhielt folgende Resultate:

Temperatur der Luft	0°;
Temperatur des Dampfes	217°;
Gewichtszunahme des Ballons	0,230;
Inhalt des Ballons	188 Cubikcentimeter;
Barometerstand	0,759 Meter;
zurückgebliebene Luft	0.

Daraus folgt für das Gewicht eines Liters die Zahl 4,341 und für die gesuchte Dichtigkeit 3,342. Eine zweite Bestimmung gab mir die Zahl 3,346. Die Berechnung giebt die Zahl 3,349, wenn man annimmt, dass die so einfache Formel:

$$C_{10}H_4O_4$$

das Aequivalent dieser Substanz ausdrückt. Die Hypothese Laurent's und Gerhardt's findet sich demnach hierdurch bestätigt. Berücksichtigt man die Art und Weise, wie sich das Furfurol mit dem Ammoniak verhält, so reiht es sich an das Oel der *Spiraea ulmaria* und das Bittermandelöl an. Diese Substanz aber giebt, mit den meisten Körpern zusammengebracht, durchaus keine scharfen Reactionen, die sich mit denen der erwähnten Körper vergleichen liessen. Während das Chlor und das Brom mit Verbindungen, in welchen das Bittermandelöl den Typus ausmacht, krystallisirbare und bei constanten Temperaturen flüchtige Derivate liefert und zu den ursprünglichen Körpern eine sehr einfache Beziehung der Zusammensetzung zeigen, entstehen mit dem Furfurol nur schwarze und harzähnliche Producte.

Die Salpetersäure wirkt sowohl im verdünnten als auch im höchst concentrirten Zustande energisch auf diese Substanz ein und giebt als Endproduct Oxalsäure, während die Körper der Aldehydgruppe entweder eine vom Furfurol durch einfache Sauerstoffaufnahme abgeleitete Säure, oder eine Verbindung, die sich vom Furfurol nur durch Substitution eines oder mehrerer Aequivalente von Wasserstoff durch eine gleiche Anzahl von Aequivalenten von Untersalpetersäure unterscheidet, bilden würden.

Ein Gemenge von Schwefelsäure und Mangansuperoxyd, eben so wie die Chromsäure, greifen das Furfurol heftig an und verwandeln es in eine braune Substanz.

Es giebt wenig Producte, die, mit Furfurol zusammengebracht, Derivate geben, welche auf einfache Weise mit dem Furfurol verknüpft werden könnten.

Das Ammoniak ist unter allen Reagentien dasjenige, welches

die schärfsten Resultate giebt; es ist in der That aus Fownes's Untersuchungen bekannt, dass das Furfurol, mit Ammoniak zusammengebracht, fest wird und eine krystallisirte, dem Hydrobenzamid analoge Substanz, das *Furfuramid*, erzeugt. Wird dieser Körper mit verdünnter Kalilauge behandelt, so erleidet er eine merkwürdige, isomere Umwandlung und geht in das Alkaloïd *Furfurin* über, das dem Chinin und Morphin analog ist. Ich stellte diese verschiedenen Verbindungen dar und muss die vollkommene Genauigkeit der von Fownes erhaltenen, so wichtigen Resultate anerkennen.

Im Laufe der Untersuchung des Furfurols, von welchem ich einige Unzen zu meiner Verfügung hatte, erhielt ich einige neue Resultate, die ich in Folgendem niederlege.

Das in Alkohol gelöste Furfuramid erleidet durch Schwefelwasserstoff eine merkwürdige Zersetzung, es bildet sich dabei eine Verbindung, die sich von dem Furfurol nur dadurch unterscheidet, dass die Hälfte des darin enthaltenen Sauerstoffs durch Schwefel ersetzt ist. Ist die weingeistige Lösung sehr verdünnt und geht die Entwickelung des Schwefelwasserstoffgases nur langsam vor sich, so scheidet sich, nach Verlauf einiger Zeit, ein weisses Pulver von krystallinischem Ansehen aus; ist hingegen die weingeistige Lösung concentrirt und warm, oder ist der Strom des Schwefelwasserstoffgases ein sehr starker, so hat die sich ausscheidende Substanz das Aussehen eines Harzes. Ungeachtet des verschiedenen Aussehens dieser Producte, was nur von der Verschiedenheit der physikalischen Bedingungen, unter welchen sie entstehen, herrührt, ist doch die Zusammensetzung bei beiden dieselbe. Ich überzeugte mich durch directe Versuche von der Abwesenheit des Stickstoffes; bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,594 Grm. Substanz von krystallinischem Ansehen gaben bei der Verbrennung 0,200 Wasser und 1,171 Kohlensäure;
II. 0,500 Grm. derselben Substanz gaben 0,164 Wasser und 0,984 Kohlensäure;
III. 0,350 Grm. derselben Substanz gaben 0,718 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,099 Grm. Schwefel;
IV. 0,600 Grm. des harzähnlichen Productes gaben 0,207 Wasser und 1,173 Kohlensäure;

V. 0,426 Grm. derselben Substanz gaben 0,874 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,120 Grm. Schwefel.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	53,78	53,63	—	53,29	—
Wasserstoff	3,74	3,64	—	3,82	—
Schwefel	—	—	28,28	—	28,17
Sauerstoff	—	—	—	—	—

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$C_{10}H_4S_2O_2.$$

Diese Formel erfordert:

C_{10}	750	53,58
H_4	50	3,58
S_2	400	28,58
O_2	200	14,26
	1400	100,00.

In Betracht der Analogie der Zusammensetzung dieser Substanz mit der des Furfurols schlage ich für dieselbe den Namen *Thiofurfol* vor.

Dasselbe Product entsteht, wenn man Ammoniumsulfhydrat auf eine Furfurollösung einwirken lässt. Das mit dem Furfurin isomere Furfuramid zeigt keine ähnliche Umwandlung, wenn man einen Strom Schwefelwasserstoffgas durch eine weingeistige Lösung desselben leitet.

Der Selenwasserstoff übt auf eine weingeistige Lösung von Furfuramid eine der Einwirkung von Schwefelwasserstoff analoge Einwirkung aus, die helle Flüssigkeit trübt sich und es setzt sich bald eine harzähnliche, leicht veränderliche Substanz ab, welche mir bei der Analyse 38,05 Kohlenstoff und 2,31 Wasserstoff gab. Dieser Körper ist demnach dem Thiofurfol analog zusammengesetzt; ersetzt man in der Formel des letzteren zwei Aequivalente Schwefel durch zwei Aequivalente Selen, so hat man:

C_{10}	750,0	37,68
H_4	50,0	2,51
Se_2	495,3	49,74
O_2	200,0	10,07
	1495,3	100,00.

Dieser Körper ist demnach *Selenfurfol.*

Das Thiofurfol schmilzt beim Erhitzen und verbreitet einen starken und unangenehmen Geruch, bei stärkerem Erhitzen an der Luft brennt es mit bläulicher, ein wenig russender Flamme und verbreitet einen starken Geruch nach schwefliger Säure; bei

der Destillation zersetzt es sich gänzlich und erzeugt eine sehr schöne krystallisirte Substanz, welche keinen Schwefel enthält.

Wurde dieser Körper durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, so erscheint er in Form langer, farbloser oder schwach gelblich gefärbter Nadeln, die dasselbe Farbenspiel wie der Diamant zeigen. Diese Krystalle sind hart, zerreiblich und leicht pulverisirbar. Dieser Körper ist in kaltem Wasser unlöslich, etwas löslich aber in siedendem Wasser, aus welcher Lösung er sich beim Erkalten in Gestalt kleiner Krystallnadeln absetzt. Alkohol löst ihn, besonders in der Wärme, ziemlich leicht; eben so verhält sich Aether. Die weingeistige Lösung verändert sich allmählig an der Luft und nimmt eine braune Färbung an.

Salpetersäure greift ihn heftig an und verwandelt ihn in Oxalsäure. Bei der Analyse gab mir dieses Product folgende Resultate:

I. 0,209 Grm. einer ersten Probe gaben 0,100 Wasser und 0,558 Kohlensäure;

II. 0,489 Grm. derselben Substanz gaben 0,231 Wasser und 1,307 Kohlensäure;

III. 0,358 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,173 Wasser und 0,957 Kohlensäure;

IV. 0,470 Grm. einer dritten Probe gaben 0,220 Wasser und 1,258 Kohlensäure;

V. 0,470 Grm. derselben Substanz gaben 0,188 Wasser und 1,069 Kohlensäure.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	72,77	72,90	72,87	72,99	72,89
Wasserstoff	5,31	5,24	5,36	5,20	5,23
Sauerstoff	21,81	21,86	21,77	21,81	21,88
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die einfachste Formel, um die Zusammensetzung dieses Productes auszudrücken, würde sein:

$$C_{18}H_8O_4.$$

Diese Formel erfordert:

C_{18}	1350,0	72,97
H_8	100,0	5,40
O_4	400,0	21,63
	1850,0	100,00.

Nähme man das Aequivalent halb so gross an, so hätte man für den Kohlenstoff eine ungleiche Anzahl Aequivalente, was nicht möglich ist. Es wäre aber möglich, dass vorstehende Formel nur ein Submultiplum des wirklichen Aequivalentes sei; ich habe diese Frage unbeantwortet lassen müssen, da ich weder eine festbestimmte Verbindung dieser Substanz, noch einfache Zersetzungsproducte erhielt.

Die Formel des Thiofurfols würde demnach nicht $C_{10}H_4O_2S_2$, sondern mindestens zu verdoppeln sein. Die durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf die Aldehyde gebildeten schwefelhaltigen Körper müssen mithin ein multiples Aequivalent der Aldehyde haben; da sich leider alle diese Verbindungen in der Wärme zersetzen, so lässt sich die Richtigkeit dieser Behauptung auf directem Wege nicht nachweisen.

Wie dem nun auch sei, so folgt doch aus Fownes's und den von mir angestellten Beobachtungen, dass das Furfurol zu der Classe von Körpern gehört, in welcher wir das Bittermandelöl und das Oel der *Spiraea ulmaria* finden. Wenn es bis jetzt noch nicht gelang, die Bildung der den gewöhnlich aus den Aldehyden entstehenden Producte analogen Derivate zu verwirklichen, so lag diess nur an der leichten Veränderlichkeit des Furfurolmolecüls in Berührung mit etwas starken Agentien.

V.

Ueber die gechlorten und gebromten Alkaloïde.

Von

A. Laurent.

(Ann. d. Chim. et de Phys. XXIV, 302.)

Die Chemiker haben mit vieler Sorgfalt die Einwirkung des Chlors und Broms auf die Kohlenwasserstoffe, die Säuren, Aetherarten und verschiedene neutrale Körper untersucht. Man hatte indess bis jetzt noch nicht versucht, wie sich die Alkaloïde mit

den erwähnten Körpern verhalten, als ich Hofmann veranlasste, Chlor und Brom auf chlorwasserstoffsaures und bromwasserstoffsaures Anilin einwirken zu lassen, um zu untersuchen, ob nicht gechlortes oder gebromtes Anilin entstände, das seine Eigenschaft, Säuren zu sättigen, nicht verloren hätte. Hofmann konnte nach diesem Verfahren nur dreifach-gechlortes und dreifach-gebromtes Anilin erhalten, welche beide nicht mehr basisch sind, er stellte aber bekanntlich durch Behandeln des Chlorisatins, Bromisatins, Bichlorisatins und Bibromisatins mit Kali Körper dar, die den Anilinverbindungen entsprachen und basisch waren.

In der Hoffnung, dass das für das Anilin vorgeschlagene Verfahren auch bei andern Alkaloïden Anwendung finden könnte, richtete ich mein Augenmerk auf das Cinchonin, Strychnin und Brucin. Ich lege in Folgendem das Resultat der Untersuchungen dieser drei Körper nieder.

Cinchonin.

Zweifach-salzsaures Cinchonin.

Zur Darstellung dieses Salzes goss ich einen geringen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure auf Cinchonin und löste das Salz in einem Gemenge von Wasser und Alkohol auf. Als diese Lösung in einem offenen Gefässe zum freiwilligen Verdunsten hingestellt wurde, setzten sich daraus schöne, sehr deutliche Krystalle in Gestalt rechtwinkliger Tafeln mit rhombischer Base ab. Dieses Salz ist in Wasser sehr löslich, etwas löslicher in Alkohol. Es röthet Lakmustinctur.

Bei der Analyse gab es folgende Resultate:

I. 0,300 Grm. Substanz gaben 0,682 Kohlensäure und 0,180 Wasser.

II. 0,345 Grm. Substanz gaben, mit Kalk behandelt, 0,270 Chlorsilber und 19,36 p. C. Chlor.

Nach folgender Berechnung muss man haben*):

---

*) H = 1, O = 16, C = 12, N = 14, Wasser und Oxyd = R_2O.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{19}	228	62,14	62,00
H_{24}	24	6,52	6,66
N_2	28	7,63	—
Cl_2	71	19,3	19,36
O	16	4,36	—
	367	100,00.	

Seit dem Bekanntwerden meiner Analysen des Chinins, Cinchonins und Morphins haben mehrere Chemiker die Genauigkeit derselben in Zweifel gezogen und zwar nur aus dem Grunde, weil sie sich auf die Analysen von Salzen dieser Körper mit Rhodanwasserstoffsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure und Phosphorsäure stützten.

Es konnte wohl keine weniger geeigneten Verbindungen geben, um diese Schwierigkeiten zu heben. Ich agirte mit Chinin, Cinchonin und Morphin in vollkommen reinem Zustande und mit den chlorwasserstoffsauren Verbindungen derselben; zur Bestimmung ihres Atomgewichtes analysirte ich die Platinsalze. Die Analysen übrigens der phosphorsauren, rhodanwasserstoffsauren und ferrocyanwasserstoffsauren Verbindungen vertragen sich ebenfalls mit den von mir vorgeschlagenen Formeln.

Zweifach-gechlortes Cinchonin.

Um diese Verbindung darzustellen, leitete ich einen Strom Chlorgas durch eine concentrirte und warme Lösung von zweifach-chlorwasserstoffsaurem Cinchonin. Nach Verlauf einiger Zeit setzte sich ein krystallinisches, schweres Pulver ab; es ist nothwendig, dass das Entwickelungsrohr ziemlich weit sei, damit es nicht verstopft werde. Wenn die Flüssigkeit erkaltet ist, giesst man die Mutterlauge ab und löst den Absatz in siedendem Wasser; beim Erkalten setzen sich aus der Lösung Krystalle von zweifach-gechlortem chlorwasserstoffsaurem Cinchonin ab. Um die Base aus diesem Salze abzuscheiden, löst man dasselbe in siedendem Wasser und setzt zu der Lösung Ammoniak; es entsteht ein leichter, flockiger Niederschlag. Man sammelt letzteren auf einem Filter und löst ihn nach dem Auswaschen in siedendem Alkohol; nach dem Erkalten krystallisirt das zweifach-gechlorte Cinchonin in mikroskopischen Nadeln heraus.

0,300 Grm. bei 100° getrocknetes zweifach-gechlortes Cinchonin gaben, mit Kalk und salpetersaurem Silberoxyd behandelt, 0,223 Chlorsilber.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{19}	228	—	—
H_{20}	20	—	—
Cl_2	71	19,5	18,9
O	16	—	—
N_2	28	—	—
	363.		

Diese Formel zeigt die Zusammensetzung des Cinchonins, in welcher 2 Aequivalente Wasserstoff durch zwei Atome Chlor ersetzt sind.

Zweifach-gechlortes Cinchonin giebt, mit Kali destillirt, ein Oel, welches sich mit Säuren verbindet, den Geruch des Chinols besitzt und kein Chlor enthält.

Salpetersaures zweifach-gechlortes Cinchonin.

Dieses Salz ist in Wasser wenig löslich. Es krystallisirt daraus in kleinen länglichen Tetraëdern.

Zweifach-chlorwasserstoffsaures zweifach-gechlortes Cinchonin.

Wir sahen weiter oben, dass dieses Salz durch Hindurchleiten eines Chlorgasstromes durch eine Lösung von zweifach-chlorwasserstoffsaurem Cinchonin dargestellt wird. Es löst sich nur wenig in Wasser und in dem ungefähr Funfzigfachen seines Gewichtes an Alkohol. Es ist mit dem zweifach-chlorwasserstoffsauren Cinchonin isomorph.

Bei der Analyse gab mir diese Verbindung folgende Resultate:

I. 0,300 Grm. Substanz gaben 0,570 Kohlensäure und 0,140 Wasser.

II. 1,000 Grm. gaben mit salpetersaurem Silberoxyd 0,665 Chlor.

Daraus folgt:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{19}	228	52,25	51,81
H_{22}	22	5,05	5,18
Cl_2	71	16,28	16,40
N_2	28	—	—
O	16	—	—
	436.		

Zweifach-gechlortes Cinchonin-Platinchlorid.

Durch Zusatz von Platinchlorid zu einer Lösung von zweifach-chlorwasserstoffsaurem zweifach-gechlortem Cinchonin entsteht ein blassgelbes Pulver.

0,500 Grm., bei 100° getrocknet, verlieren bei 180° 0,012 Grm. an Gewicht und hinterlassen beim Glühen 0,125 Grm. Platin.

Die Formel

$$C_{19}H_{20}Cl_2N_2O + H_2Cl_2 + Cl_4Pt_2 + H_2O$$

giebt:

		Berechnet.	Gefunden.
$C_{19}H_{20}Cl_2N_2O$	363	—	—
H_2Cl_6	215	—	—
Pt_2	197	24,84	25,00
H_2O	18	2,27	2,40
	793.		

Das Cinchonin-Platinchlorid ist von ähnlicher Zusammensetzung und verliert sein Wasseratom erst gegen 180°.

Zweifach-bromwasserstoffsaures zweifach-gechlortes Cinchonin.

Dieses Salz wird durch Behandeln von zweifach-gechlortem Cinchonin mittelst Bromwasserstoffsäure dargestellt. Es ist wenig löslich und krystallisirt in glänzenden, schuppigen Nadeln, deren Form dem Anschein nach von der des chlorwasserstoffsauren Salzes verschieden zu sein scheint, deren Winkel jedoch die nämlichen sind. Die rhomboïdische Tafel ist in ein längliches sechsseitiges Prisma übergegangen. Es ist mit dem chlorwasserstoffsauren Cinchonin und dem chlorwasserstoffsauren zweifach-gechlorten Cinchonin isomorph.

0,400 Grm. Substanz gaben mit salpetersaurem Silberoxyd 0,284 Bromsilber.

Diese Zahl entspricht folgender Formel:

$$C_{19}H_{20}Cl_2N_2O + H_2Br_2.$$

		Berechnet.	Gefunden.
$C_{19}H_{20}Cl_2N_2O$	363	—	—
H_2	2	—	—
Br_2	160	30,4	30,2
	525.		

Gebromtes Cinchonin.

Um diese Verbindung darzustellen, giesst man Brom in feuchtes zweifach-chlorwasserstoffsaures Cinchonin. Nach einigen Minuten wäscht man das Product zur Entfernung des überschüssigen Broms mit etwas Alkohol; der Rückstand ist ein Gemenge von zweifach-gechlortem, zweifach-gebromtem und $\frac{3}{2}$ gebromtem Cinchonin. Das Salz der ersten Base löst sich in siedendem Alkohol ziemlich leicht, während das zweite darin fast unlöslich ist. Der Rückstand wird also mit etwas siedendem Alkohol behandelt und die Lösung abgegossen. In letztere giesst man darauf Ammoniak und erhitzt sie bis zum Sieden, um einen Theil des Alkohols zu vertreiben. Beim Erkalten setzt sich gebromtes Cinchonin in Schuppen ab. Es wird durch abermalige Krystallisation gereinigt.

0,250 Grm. Substanz gaben 0,544 Kohlensäure und 0,126 Wasser.

Diess macht in 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{19}	228	61,1	59,3
H_{21}	21	5,6	5,6
Br	80	—	—
N_2	28	—	—
O	16	—	—
	373.		

Zweifach-chlorwasserstoffsaures gebromtes Cinchonin.

Diese Verbindung wird durch Behandeln von gebromtem Cinchonin mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt; sie hat dieselbe Form wie die vorstehenden zweifach-chlorwasserstoffsauren Verbindungen.

0,200 Grm. Substanz gaben mit salpetersaurem Silberoxyd 0,125 Grm. Chlorsilber.

Die Formel erfordert:

		Berechnet.	Gefunden.
$C_{19}H_{21}BrN_2O$	373	—	—
H_2	2	—	—
Cl_2	71	15,9	15,4
	446.		

Gebromtes Cinchonin-Platinchlorid.

Es ist ein blassgelbes Pulver.

0,200 Grm. bei 50° getrockneter Substanz gaben beim Glühen 0,0485 Platin.

Nach der Formel hat man:

		Berechnet.	Gefunden.
$C_{19}H_{21}BrN_2O$	373	—	—
H_2Cl_6	215	—	—
Pt_2	197	24,5	24,2
H_2O	18	—	—
	803.		

$\frac{3}{2}$ *gebromtes Cinchonin.*

Wir sahen weiter oben, dass sich beim Behandeln von zweifach-chlorwasserstoffsaurem Cinchonin mit Brom ein Gemenge von zweifach-bromwasserstoffsaurem oder zweifach-chlorwasserstoffsaurem Cinchonin mit $\frac{3}{2}$ gebromtem Cinchonin bildet. Nachdem die erste Verbindung durch siedenden Alkohol getrennt worden ist, giesst man Wasser auf den pulverigen Rückstand, erhitzt denselben bis zum Sieden und setzt Ammoniak hinzu; es entsteht augenblicklich ein weisser voluminöser Niederschlag. Dieser Niederschlag wird nach dem Abfiltriren, Waschen und Trocknen in siedendem Alkohol gelöst, aus welcher Lösung er sich beim Erkalten in sehr feinen Nadeln abscheidet. Das $\frac{3}{2}$ gebromte Cinchonin ist von schwach bitterlichem Geschmacke. Seine weingeistige Lösung bläut Lakmustinctur. In der Wärme schmilzt es und schwärzt sich plötzlich unter beträchtlichem Aufblähen.

0,300 Grm. Substanz gaben 0,610 Kohlensäure, 0,140 Wasser und 0,200 Bromsilber.

Diese Zahlen führen zu folgender Formel:

C_{38}	456	55,3	55,45
H_{41}	41	5,0	5,18
Br_3	240	29,1	28,30
N_4	56	—	—
O_2	32	—	—
	825.		

Die Hälfte dieser Formel zeigt die Zusammensetzung des Cinchonins, in welcher $\frac{3}{2}$ Atome Wasserstoff durch $\frac{3}{2}$ Atome Brom ersetzt sind.

Es entsteht nun die Frage, ob das $\frac{3}{2}$ gebromte Cinchonin ein Gemenge von gebromtem und zweifach-gebromtem Cinchonin, oder eine einzige Verbindung ist. Die Thatsachen scheinen mehr zu Gunsten der letztern Ansicht zu sprechen. Einerseits

ist der Unterschied zwischen der Löslichkeit des zweifach-bromwasserstoffsauren gebromten Cinchonins und der des zweifach-bromwasserstoffsauren $\frac{3}{2}$ gebromten Cinchonins zu gross, als dass man vermuthen könnte, dass der siedende Alkohol in dem Rückstand gebromtes Cinchonin hinterlasse. Andrerseits werden wir später sehen, dass $\frac{3}{2}$ gebromtes Cinchonin mit den Säuren Salze bildet, die sich nicht in gebromtes und zweifach-gebromtes Cinchonin zersetzen lassen.

Zweifach-chlorwasserstoffsaures $\frac{3}{2}$ gebromtes Cinchonin.

Um dieses Salz darzustellen, löst man $\frac{3}{2}$ gebromtes Cinchonin in siedendem Alkohol auf und giesst dann zur Auflösung überschüssige Chlorwasserstoffsäure. Beim Erkalten setzen sich rhombische Tafeln, welche den vorstehenden chlorwasserstoffsauren ähnlich sind, ab.

0,450 Grm. Substanz gaben mit salpetersaurem Silberoxyd 0,264 Chlorsilber.

Folgende Formel erfordert:

		Berechnet.	Gefunden.
$C_{19}H_{41}Br_3N_2O$	412,5	—	—
H_2	2,0	—	—
Cl_2	71,0	14,6	14,5.

$\frac{3}{2}$ gebromtes Cinchonin-Platinchlorid.

Wenn man in eine wässrige Lösung von zweifach-chlorwasserstoffsaurem $\frac{3}{2}$ gebromtem Cinchonin Platinchlorid giesst, so bildet sich ein sehr blassgelber Niederschlag.

0,300 Grm. bei 100° getrockneter Substanz hinterliessen beim Glühen 0,069 Platin.

		Berechnet.	Gefunden.
$C_{19}H_{41}Br_3N_2O$	412,5	—	—
H_2Cl_6	215,0	—	—
Pt_2	197,0	23,4	23,0
H_2O	18,0	—	—
	842,5.		

Zweifach-chlor-bromwasserstoffsaures $\frac{3}{2}$ gebromtes Cinchonin.

Zur Darstellung dieses Salzes giesst man Brom auf chlorwasserstoffsaures Cinchonin. Das Product lässt man mit Alkohol sieden, um das gebromte Cinchoninsalz aufzulösen. Auf das zurückbleibende Salz giesst man von Neuem Alkohol, erhitzt denselben bis zum Sieden und setzt darauf Ammoniak hinzu.

Der Rückstand löst sich sogleich auf. Zu der Lösung setzt man hierauf einen geringen Ueberschuss an Chlorwasserstoffsäure und lässt erkalten. Es setzen sich daraus kleine rhomboïdische Tafeln von der Form der vorstehenden chlor- und bromwasserstoffsauren Salze ab.

Dieses neue Salz löst sich sehr wenig in Alkohol, ziemlich leicht aber in Wasser.

I. 0,300 Grm. Substanz gaben 0,480 Kohlensäure und 0,121 Wasser.

II. 1,000 Grm. Substanz, mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt, gab einen Niederschlag, der 0,623 Grm. wog.

Dieser Niederschlag gab beim Schmelzen mit kohlensaurem Kali 0,418 Grm. metallisches Silber.

Diese Resultate geben folgende Formel:

		Berechnet.	Gefunden.	
C_{38}	456	43,00	43,6	
H_{45}	45	4,25	4,47	
Br_5	400	—	—	
Cl_2	71	—	—	
N_4	56	—	—	
O_2	32	—	—	
	1060.			
ClBrAg		223,5	62,5	62,3
Ag		108	40,8	41,8
$ClH_2 + C_{19}H_{41}Br_{\frac{3}{2}}N_2O$		—	—	—
Br		—	—	—

$\frac{3}{2}$ gebromtes salpetersaures Cinchonin krystallisirt in glänzenden, in Wasser und Alkohol wenig löslichen Nadeln.

Das Cinchonin und seine Derivate geben mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure isomorphe Salze.

Strychnin.

Gebromtes Strychnin.

Eine concentrirte Lösung von chlorwasserstoffsaurem Strychnin giebt beim Behandeln mit Brom zwei Producte, wovon das eine als harzähnliche Masse zu Boden fällt, während das andere in Auflösung bleibt. Giesst man zu letzterer Ammoniak, so bildet sich ein weisser, in Alkohol löslicher Niederschlag, der aus der weingeistigen Lösung in Nadeln krystallisirt. Dieser Niederschlag verbindet sich mit Chlorwasserstoffsäure und bildet ein

in Alkohol lösliches Salz, das daraus in seidenartigen Haufwerken krystallisirt.

Mit Kalk erhitzt und mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt, erhielt ich eine Menge Bromsilber, die neun Zehntheil Atomen Brom entsprach.

Dieses Product war demnach einfach-gebromtes Strychnin, gemengt mit einer kleinen Menge nicht angegriffenem Strychnin.

Gechlortes Strychnin.

Leitet man einen Strom Chlorgas durch eine erwärmte Lösung von chlorwasserstoffsaurem Strychnin, so färbt sich dieselbe rosenroth und lässt nach einiger Zeit eine harzähnliche Substanz fallen. Man filtrirt letztere ab. Die Auflösung enthält gechlortes Strychnin und eine kleine Menge einer fremden Substanz. Man setzt zu derselben tropfenweise verdünntes Ammoniak, rührt um und filtrirt sogleich, sobald das Ammoniak einen geringen permanenten Niederschlag erzeugt hat; der Niederschlag wird bei Seite gelegt. Darauf fügt man Ammoniak zu, es bildet sich ein weisser Niederschlag, der abfiltrirt und ausgewaschen wird.

Dieser Niederschlag giebt, beim Neutralisiren mit Schwefelsäure, beim Abdampfen ein krystallinisches Salz von folgender Zusammensetzung:

I. 0,300 Substanz verloren beim Trocknen 0,039 Wasser und gaben mit Chlorbaryum 0,075 schwefelsauren Baryt;

II. 0,300 Substanz, in der Rothglühhitze mit Kalk und darauf mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt, gaben 0,088 Chlor.

In 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{14}	528	—	—
H_{46}	46	—	—
N_4	56	—	—
O_4	64	—	—
Cl_2	71	7,2	7,3
SO_4H_2	98	10,00	9,8
$7H_2O$	126	12,70	13,0
	989.		

Die Formel dieses schwefelsauren Salzes ist demnach der des schwefelsauren Strychnins analog:

$SO_4H_2 + 2(C_{22}H_{24}N_2O_2) + 7Aq$;

$SO_4H_2 + 2(C_{22}H_{23}Cl\ N_2O_2) + 7Aq$.

Brucin.

Gebromtes Brucin.

Zur Darstellung dieser Base löste ich schwefelsaures Brucin in Wasser. Andererseits machte ich eine Lösung von Brom in schwachem Alkohol und goss dieselbe in die schwefelsaure Lösung. Es bildete sich augenblicklich eine harzähnliche Substanz. Ich fuhr fort, bromhaltigen Alkohol hinzuzusetzen, bis ungefähr das Viertel oder das Drittheil des Brucins in harzähnliche Substanz umgewandelt war. Die abgegossene Lösung wurde mittelst Ammoniak gefällt. Als der Niederschlag in sehr verdünntem Alkohol gelöst worden war, setzte ich nach und nach siedendes Wasser hinzu, zu dem ich eine geringe Menge Alkohol gesetzt hatte, und nachher etwas reines siedendes Wasser. Als sich eine leichte Trübung zeigte, stellte ich die Lösung zum Abkühlen hin.

Es setzten sich daraus kleine, schwach bräunlich gefärbte Nadeln ab. Diese Nadeln gaben, nach dem Trocknen mit Kalk und salpetersaurem Silberoxyd behandelt, 17,5 Brom. Die Berechnung erfordert:

C_{23}	276	—
H_{25}	25	—
Br	80	16,9
N_2	28	—
O_4	46	—
	473.	

Gebromtes Brucin wird durch Salpetersäure nicht roth gefärbt.

Da es die Gelegenheit giebt, füge ich einige Bemerkungen über den aus dem Brucin dargestellten salpetrigsauren Aether hinzu. Berzelius hat bemerkt, dass die Gleichung, die ich behufs der Erklärung der Umwandlung des Brucins in Kakothelin und in salpetrigsauren Aether aufgestellt habe, die Kohlensäureentwickelung nicht erklärt; ich erwähne dagegen, dass sich keine Kohlensäure entwickelt, wenn man Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur auf Brucin einwirken lässt.

Ich erhielt bei gewöhnlicher Temperatur einen gasförmigen Körper vom Geruche des salpetrigsauren Aethers (der letztere war zur unmittelbaren Vergleichung mit Alkohol dargestellt worden), er war ein wenig in Wasser löslich und verbrannte mit der charakteristischen Flamme des salpetrigsauren Aethers und ent-

wickelte dabei einen Geruch nach salpetrigsauren Dämpfen; in der Kälte condensirte er sich zu einer Flüssigkeit, die gegen 10—12° siedete und sich gegen Eisenoxydulsalze wie der salpetrigsaure Aether verhielt. Er enthielt Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse wie das salpetrigsaure Aethyloxyd, die Analyse aber gab etwas zu wenig Kohlenstoff und Wasserstoff. Ich bemerke noch, dass ein Aequivalent Brucin + 3 Aequivalenten Salpetersäure die Zusammensetzung der erhaltenen Producte, nämlich des Wassers, Kakothelins und des salpetrigsauren Aethers giebt.

Das Kakothelin endlich wurde noch von einem anderen Chemiker untersucht, der genau dieselbe Quantität Kohlenstoff und Wasserstoff fand als ich. Für den Stickstoffgehalt findet sich eine Differenz von ungefähr 1 p. C. Die aus dieser Analyse abgeleitete Formel erklärt die Bildung des Kakothelins auf keinerlei Weise.

VI.

Ueber die phosphorescirende Substanz der Fische und über das Leuchten des Meeres.

Von

Ch. Matteucci.

(Annales de Chim. et de Phys. XXIV, 358.)

Während meines Aufenthaltes an der Küste des mittelländischen Meeres hatte ich Gelegenheit, einige neue Beobachtungen über diesen Gegenstand anzustellen. Das Licht phosphorescirender Fische bleibt lange Zeit und ohne merkliche Verminderung in Gasen, welche nicht die geringste Menge Sauerstoff enthalten und in welchen Phosphor gewöhnlich nicht leuchtet. Die zu diesen Versuchen angewendeten Gase waren Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure. Ich fand, dass das Leuchten der Fische nicht von Phosphor herrührt; als ich einen leuchtenden Fisch in ein Gefäss brachte, in welchem sich ein Minimum von Schwefeläther befand, fuhr derselbe fort zu leuchten, während Phosphor unter diesen Umständen sogleich sein Leuchten ver-

liert. — Wenn man leuchtende Fische mit Wasser schüttelt, so wird letzteres milchig und hat in hohem Grade die Eigenschaft zu leuchten. Lässt man dieses Wasser an einem dunklen Ort stehen, so verschwindet das Licht nach und nach, sammelt sich gewissermaassen auf der Oberfläche der Flüssigkeit und hört endlich ganz auf. Bei der geringsten Bewegung der Oberfläche leuchtet das Wasser wie zuvor und das Leuchten verschwindet darauf auf die oben angegebene Art. Ich brachte ferner dieses leuchtende Wasser in eine lange Glasröhre und goss so viel Oel darauf, dass dasselbe eine Schicht von ungefähr einem Meter Höhe bildete. Das Leuchten verschwand, wie gewöhnlich, in der Ruhe und kam beim Bewegen wieder zum Vorschein. In der Toricelli'schen Leere zeigte dieses Wasser ganz dieselben Erscheinungen. Das phosphorescirende Wasser leuchtet eben so wie die phosphorescirenden Fische in Gasen, die keinen Sauerstoff enthalten.

Ich erwähne nur eines Versuches, der geeignet sein dürfte, über die Natur dieser Erscheinungen einiges Licht zu verbreiten. Bringt man einen noch lebenden Fisch in sauerstofffreies Gas, so findet man, dass er selbst nach mehreren Tagen nicht leuchtend geworden ist; wird er dann in die atmosphärische Luft zurückgebracht, so wird er nun ebenfalls nicht leuchtend; ich muss noch bemerken, dass an diesem Fische die gewöhnlichen Erscheinungen der Fäulniss nicht wahrzunehmen waren. Leuchtendes Wasser verdankt seine Eigenschaft zu leuchten einer darin suspendirten Substanz, welche durch Filtriren abgeschieden werden kann. Saure und alkalische Lösungen, Alkohol und Aether zerstören sogleich das Phosphoresciren des Fisches. Bei + 2—3° hört das Leuchten auf, erscheint aber bei gewöhnlicher Temperatur, obwohl weit schwächer, von Neuem. Zwischen + 38—40° verschwindet das Leuchten gänzlich. Aus diesen Versuchen könnte man den Schluss ziehen, dass das Leuchten der Fische von einer Substanz herrührt, die sich bei der Fäulniss entwickelt und zu ihrer Entwickelung der Gegenwart des Sauerstoffs bedarf, aber unabhängig vom Sauerstoff leuchtet.

Ich bemerke schliesslich, dass sich das Leuchten des Meeres im Allgemeinen wie das der Fische verhält; es besteht nur der bemerkenswerthe Unterschied, dass beim Abkühlen des Meerwassers bis auf + 3—4° das Licht der leuchtenden Puncte intensiver und kräftiger wird; Ammoniak, Alkohol, Säuren vermehren das Leuchten in hohem Grade. Aus diesen verschiedenen Resultaten lässt sich schliessen, dass das Leuchten des Meeres und das der Fische verschiedenen Ursprungs sind.

VII.

Ueber die Verbindungen des Siliciums.

Von

Isidor Pierre.

(Annales de chim. et de phys. XXIV, 286.)

Die Kieselerde ist so sehr in der Natur verbreitet und macht einen Bestandtheil einer so grossen Anzahl von Verbindungen aus, welche die feste Oberfläche unseres Erdkörpers bilden, dass Alles, was sich auf genauere Kenntniss der Eigenschaften dieser Substanz bezieht, nothwendigerweise für den Chemiker, Mineralogen und Geologen von dem grössten Interesse sein muss.

Wir sehen auch zu verschiedenen Zeiten die ausgezeichnetsten Chemiker sich mit der Untersuchung der Siliciumverbindungen und namentlich mit der Kieselsäure beschäftigen.

Ungeachtet jedoch der zahlreichen Arbeiten und der anerkannten Geschicklichkeit ihrer Verfasser, liess die Geschichte der Siliciumverbindungen noch mancherlei zu wünschen übrig.

Man braucht nur die verschiedenen, von diesen Chemikern erhaltenen Resultate zu vergleichen, woraus hervorgehen wird, dass die Chemiker sich noch nicht über die Formel der Kieselsäure und in Folge dessen, über die des Chlorsiliciums vereinigt haben.

Einige derselben nahmen für die Kieselsäure die Formel:

$$SiO_3$$

und für das Aequivalent des Siliciums die Zahl 266,82 an.

Andere geben der Kieselsäure die Formel:

$$SiO_2$$

und dem Aequivalent des Siliciums die Zahl 177,88.

Noch andere Chemiker endlich sind der Meinung, dass die rationelle Formel der Kieselsäure SiO und das Aequivalent des Siliciums 88,94 sei.

Eine jede dieser drei Formeln findet in den berühmtesten Chemikern ihre Vertheidiger und dieser Umstand trägt sicherlich nur zur Vermehrung unserer Ungewissheit bei.

Die erste dieser Formeln ist von einem grossen Theil der Mineralogen angenommen worden und hat die Autorität von Berzelius und Thenard für sich.

Die Formel:

$$SiO_2,$$

welche von einigen deutschen Chemikern und Mineralogen, unter denen ich Gmelin anführe, angenommen worden ist, hat nach Cahours den Vortheil, dass das Dampfvolumen, welches das Aequivalent von Ebelmen's kieselsaurem Aethyloxyd zeigt, nach den gewöhnlichen Bedingungen eingereiht werden kann.

Die Formel:

$$SiO$$

endlich scheint jetzt von den meisten französischen Chemikern angenommen worden zu sein; sie wurde schon vor langer Zeit von Dumas, bei Gelegenheit der Veröffentlichung seiner Arbeit über die specifischen Gewichte der Dämpfe vorgeschlagen.

Ebelmen unterordnete sich, in einer interessanten Abhandlung über die Kieseläther, der letzteren Meinung.,

Da in den Augen einer Anzahl von Chemikern, durch die Thatsache der Bildung des Kieseläthers, die Frage noch nicht vollstädig erledigt erscheinen könnte, so nahm ich mir vor, in gegenwärtiger Abhandlung zu untersuchen, ob es nicht möglich wäre, entweder durch Substitution, oder durch die Bildung einiger den schon bekannten Doppelfluorverbindungen analoger Doppelchlorüre, oder endlich durch die Bildung einiger neuen Aether- oder Amidverbindungen, Resultate zu erhalten, vermöge welcher die Chemiker ihre Wahl in detaillirten Thatsachen begründen könnten.

Die Schwierigkeiten bei der Darstellung der meisten dieser Verbindungen erforderten langwierige Beobachtungen.

Meine Abhandlung wird in drei Theile eingetheilt werden; die gegenwärtige Abhandlung umfasst nur den ersten Theil meiner Untersuchungen.

Erster Theil.

Vom Chlorsilicium durch Substitution abgeleitete Körper.

Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Chlorsilicium und Schwefelwasserstoffgas zusammenbringt, so scheinen beide Substanzen nicht merklich auf einander zu wirken. Lässt man aber zu gleicher Zeit in eine nahe bis zur Rothgluth erhitzte Porcellanröhre, vollkommen trocknes Schwefelwasserstoffgas und dampfförmiges Chlorsilicium treten, so wirken beide Körper auf einander ein, es erzeugt sich Chlorwasserstoffsäure in reichlicher Menge, welche mit dem überschüssigen Chlorsilicium und der kleinen Menge Schwefelwasserstoffgas, das sich der Zersetzung entzogen hat, entweicht.

Den Versuch kann man am bequemsten so anstellen, dass man durch den Tubus einer kleinen Retorte, in welcher sich Chlorsilicium befindet, Schwefelwasserstoffgas treten lässt.

Es ist anzurathen das Gasleitungsrohr nur bis an die Oberfläche der Flüssigkeit treten zu lassen; liesse man das Rohr in die Flüssigkeit eintauchen, so würde viel Chlorsiliciumdampf fortgerissen und ein Theil desselben der Reaction entzogen werden. Die gläserne Retorte wird an das Porcellanrohr vermittelst eines trocknen Korkpfropfens befestigt.

An das andere Ende der Porcellanröhre bringt man eine Vorlage an, die mit einem Uförmig gebogenen Rohre in Verbindung steht, letzteres muss stets gehörig abgekühlt werden.

In der Vorlage und dem Uförmig gebogenen Rohre condensirt sich bald ein flüssiges, rauchendes Product von stechendem und zugleich stinkendem Geruche, der an den des Chlorsiliciums und den des Schwefelwasserstoffes erinnert. Gewöhnlich ist die Flüssigkeit durch eine kleine Menge von darin suspendirtem Schwefel milchig.

Ueberlässt man die Flüssigkeit in einem mit einem eingeriebenen Stöpsel versehenen oder vor der Lampe zugeblasenen Glasgefässe, mehrere Tage lang sich selbst, so hellt sich die Flüssigkeit auf und setzt ausser pulverförmigem Schwefel, zuweilen ziemlich klare und deutliche Krystalle von Schwefel ab, die aber niemals gross sind, da das Chlorsilicium, als die wesentlichste Substanz, kostspielig und nur schwierig in einigermassen be-

trächtlicher Quantität zu erhalten ist und die neue Substanz nur in sehr kleinen Mengen auf einmal erhalten werden kann*).

Das Porcellanrohr enthält gewöhnlich etwas Kieselerde, die ohne Zweifel von der Zersetzung einer kleinen Menge Chlorür durch die Feuchtigkeit der Korke herrührt. Nach den Enden der Röhre zu ist die Kieselsäure mit etwas Schwefel, von der Zersetzung des Schwefelwasserstoffes durch die Wärme herrührend, gemengt.

Destillirt man vorsichtig das so erhaltene rohe Product und setzt das bei Seite, was unter 90—100° (ein Gemenge der neuen Substanz mit Chlorsilicium) überdestillirt und unterbricht die Operation, wenn der Rückstand, auf welchen ich sogleich zurückkommen werde, breiartig geworden ist und dicke, weisse Dämpfe zu entwickeln beginnt, so erhält man eine farblose, helle, wasserähnliche Flüssigkeit, die über 100° siedet und ohne Rückstand destillirbar ist. Ihr specifisches Gewicht, das des Wassers als Einheit angenommen, ist ungefähr 1,45.

Mit Wasser zusammengebracht, entwickelt diese Substanz Schwefelwasserstoffgas und setzt unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Kieselsäure, eine kleine Menge Schwefel ab.

---

*) Diese Schwefelkrystalle sind zuweilen so deutlich, dass man an ihnen leicht die Form schiefer rhombischer Prismen wahrnehmen kann.

Diese Krystallisation des Schwefels auf nassem Wege, in demselben Systeme, wie die durch Schmelzen des Schwefels erhaltene, schien mir der Erwähnung werth. Die kleine Menge Substanz, mit welcher ich operirte, gestattete mir nicht, hinlänglich grosse Krystalle, um die Winkel mit einiger Genauigkeit zu messen, zu erhalten.

Das eine Mal erhielt ich in derselben Flüssigkeit Krystalle von der Form der vorigen und ausserdem Octaeder. Dieser Umstand setzte mich anfänglich in einige Verlegenheit, bald aber bemerkte ich, dass die Röhre, in welcher ich diese verschiedenen Krystalle bemerkte, an der Spitze zerbrochen war.

Dieser anscheinend unbedeutende Umstand verdient jedoch erwähnt zu werden, da ich später fand, dass man, wenn eine ausgezogene, jedoch nicht vollständig verschlossene Röhre, welche etwas von dieser Flüssigkeit enthält, sich selbst überlassen wird, als langsames Zersetzungsproduct unter dem Einflusse der Feuchtigkeit der Luft, Krystalle von octaedrischem Schwefel enthält; diese letzteren sind aber niemals hell, und man findet bei näherer Betrachtung, dass sie keine einfachen Octaëder, sondern nur octaedrische Gruppirungen sind.

Mit Salpetersäure, von mittlerer Concentration, ist der Schwefelabsatz weit reichlicher und die Schwefelwasserstoffentwickelung ist fast null zu nennen, wenn man die Reaction in einem verschlossenen Gefässe vornimmt und das Gefäss einige Zeit lang schüttelt.

Einige vorläufige Versuche zeigten mir, dass diese Substanz keinen Wasserstoff enthält, ich musste sie also aus Chlor, Schwefel und Silicium bestehend betrachten.

Chlorbestimmung. Zur Bestimmung des Chlors, brachte ich in eine kleine dünne Glasröhre eine kleine Menge der Substanz und wog den Apparat vor und nach dem Einfüllen.

Diese Röhre wurde vorsichtig in ein mit Glasstöpsel versehenes Gefäss gebracht, das reine Salpetersäure, mit ungefähr dem Doppelten ihres Volumens an destillirtem Wasser verdünnt, enthielt und darauf das Gefäss verschlossen. Durch heftiges Schütteln wurde die inwendige Röhre zerbrochen, das Gefäss wurde abgekühlt und einige Minuten lang geschüttelt, um die Auflösung der Gase zu befördern. Gewöhnlich findet im Innern kein Druck statt, beim Oeffnen des Gefässes bemerkt man, dass Luft eindringt. Nachdem man den Pfropfen und den Hals der Flasche abgewaschen und die Waschwässer mit der Flüssigkeit gemischt hat, fällt man das Chlor mit einer titrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd:

I. 0,411 Grm. Substanz erforderten 0,823 Silber zur vollständigen Ausfällung des Chlors; diese Menge entspricht 0,2704 oder 65,79 p. C. Chlor.

II. 0,301 Grm. derselben Substanz, gegen das Ende der Destillation aufgefangen, erforderten zur Fällung des Chlors 0,6027 Grm. Silber, entsprechend 0,19809 oder 65,81 p. C. Chlor.

III. 0,534 Grm. Substanz einer anderen Darstellung erforderten 1,056958 Silber, entsprechend 0,34725 oder 65,03 p. C. Chlor.

Bestimmung des Schwefels. Die Bestimmung des Schwefels mittelst rauchender Salpetersäure oder Königswasser gab mir so ungenügende Resultate, dass ich von der Anwendung dieser Agentien zur Oxydation des Schwefels absehen musste.

Unter den verschiedenen Verfahren, welche ich nach und nach anwendete, bot mir folgendes die meisten Garantien dar, und

ich glaube, dass sich dasselbe bei der Analyse gasförmiger oder flüssiger, schwer oxydirbarer schwefelhaltiger Substanzen, anwenden lassen wird. Die in einer kleinen Röhre enthaltene Substanz wird in ein Verbrennungsrohr mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Kalikalk gebracht, nachdem man vorher beide Substanzen, und besonders die letztere auf ihre Reinheit von Schwefelsäure geprüft hatte.

Ich richtete den Apparat auf folgende Weise vor: ich brachte zuerst auf den Boden der an dem einen Ende verschlossenen Röhre fünf bis sechs Centimeter eines Gemenges von ungefähr $\frac{3}{4}$ Kalikalk und $\frac{1}{4}$ chlorsaurem Kali, darauf brachte ich die zu analysirende Substanz und dann eine Lage von 20 Centimetern eines Gemenges von $\frac{9}{10}$ Kalikalk und $\frac{1}{10}$ chlorsaurem Kali hinein, der Rest der Röhre wurde mit Kalikalk angefüllt.

Ein Kugelapparat, mit einer Chlorlösung angefüllt, wurde an dem offenen Ende des Verbrennungsrohres der Sicherheit wegen angebracht; er sollte dazu dienen, die möglicher Weise entweichende schweflige Säure in Schwefelsäure zu verwandeln.

Ich muss erwähnen, dass ich in diesem Sicherheitsapparat niemals eine wägbare Menge von Schwefelsäure gefunden habe.

Die Verbrennung wurde übrigens wie gewöhnlich ausgeführt.

IV. 0,489 Substanz wurden auf diese Weise behandelt, die nach der Verbrennung zurückbleibende Masse wurde in reiner und verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und darauf mittelst Chlorbaryum gefällt, die Menge des schwefelsauren Baryts betrug 0,53175 Grm. entsprechend 0,07339 oder 15,01 p. C. Schwefel.

V. 0,537 Grm. einer anderen Darstellung gaben 0,5915 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,081624 Grm. oder 15,20 p. C. Schwefel.

Bestimmung des Siliciums. Das Silicium wurde als Kieselsäure bestimmt.

Die Substanz wurde wie zur Chlorbestimmung in ein Stöpselglas gebracht, dasselbe enthielt aber anstatt verdünnter, reine und rauchende Salpetersäure.

Als durch einiges Erschüttern die Röhre zerbrochen worden war, wurde das Gefäss wiederholt geschüttelt, ohne jedoch dabei das Gefäss zu öffnen, um jeden Verlust an Gas zu vermeiden.

Den folgenden Tag wurde die Flüssigkeit in einen Kolben mit engem Halse gegossen; an denselben befestigte man, vermittelst eines Korkes, eine gebogene Röhre, von welcher der eine Theil einige Millimeter tief in Wasser tauchte, damit die flüchtigen Substanzen sich desto leichter condensirten.

Ich liess darauf einige Stunden lang sieden und setzte von Zeit zu Zeit etwas reine und concentrirte Chlorwasserstoffsäure hinzu. Fast sämmtliche Kieselsäure schied sich aus der Flüssigkeit in Flocken ab. Ich verdünnte dieselbe mit Wasser, filtrirte und wusch den Niederschlag mit kaltem Wasser. Die Waschwässer wurden mit der Flüssigkeit gemischt, in welche das Entwickelungsrohr getaucht hatte und bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft; sie hinterliessen nur eine sehr unbedeutende Menge Kieselsäure, die mit dem ersteren Theil vereinigt wurde.

Nachdem die Gesammtmenge geglüht und gewogen worden war, behandelte ich dieselbe mit Kalilösung, um die Kieselerde von den Glasstückchen, die von dem zerbrochenen Rohre herrühren konnten, zu trennen, der Gewichtsunterschied gab die Menge der Kieselsäure.

Ein vorläufiger, mit Chlorsilicium angestellter Versuch lehrte mich, dass ich bis zu einem gewissen Grade auf die Genauigkeit dieses analytischen Verfahrens rechnen konnte.

VI. 0,4285 Grm. Substanz gaben mir auf diese Weise 0,1775 Grm. Kieselerde oder 19,54 p. C. Silicium.

Stellen wir die Resultate dieser verschiedenen Analysen zusammen, so finden wir

Chlor	65,79	65,81	65,03	—	—	—
Schwefel	—	—	—	15,01	15,20	—
Silicium	—	—	—	—	—	19,54

Als Mittel dieser verschiedenen Analysen ergiebt sich für die Zusammensetzung dieser Substanz

Chlor	65,51
Schwefel	15,10
Silicium	19,54

Nehmen wir vorläufig das Aequivalent des Siliciums zu 266,82 an, d. h,, dasjenige welches der Formel

$$SiO_3$$

für die Kieselsäure, und der Formel

$$SiCl_3$$

für das Chlorsilicium entspricht, so werden vorstehende Resultate mit grosser Genauigkeit durch die Formel

$$SiSCl_2$$

ausgedrückt. Diese Formel würde erfordern

Chlor	65,47
Schwefel	14,83
Silicium	19,70

Die Entstehung dieser Verbindung, für welche ich den Namen *Siliciumchlorosulfür* vorschlage, erklärt sich leicht durch folgende einfache Gleichung

$$SiCl_3 + SH = SiSCl_2 + HCl;$$

man kann desshalb das Siliciumchlorosulfür als ein Chlorsilicium betrachten, in welchem ein Aequivalent Chlor durch ein Aequivalent Schwefel ersetzt worden ist.

Nimmt man die Formel

$$SiO_2$$

an, so würde die neue Verbindung durch die Formel

$$Si_3S_2Cl_4.$$

ausgedrückt und die Reaction, durch welche dieselbe entsteht durch folgende Gleichung:

$$3SiCl_2 + 2SH = Si_3S_2Cl_4 + 2ClH.$$

Wenn man sich endlich für die Formel

$$SiO$$

erklärt, so muss das Siliciumchlorsulfuret durch die Formel

$$Si_3SCl_2,$$

und die Gleichung, welche die Reaction erklärt, ausgedrückt werden, durch

$$3SiCl + SH = Si_3SCl + ClH.$$

Nach beiden letzteren Hypothesen muss die neue Verbindung durch eine weit complicirtere Formel ausgedrückt werden, als durch die, nach welcher Si = 266,82 ist. Diese complicirte Formel könnte auf den Gedanken führen, das Chlorsolfuret als ein Gemenge zu betrachten, dem widerspricht aber die Gesammtheit der Eigenschaften desselben, so wie die Uebereinstimmung der mit Analysen von Proben von verschiedenen Darstellungen erhaltenen Resultate.

Ich dachte, dass die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Dämpfe dieser Verbindung einigen Aufschluss über ihre Constitution geben könnte.

Eine erste Bestimmung, die ich mit einer unzureichenden Menge von Substanz anstellte, obgleich ich dazu die sämmtliche mir noch übrig bleibende Substanz verwendete, gab mir die Zahl 4,78.

Zwei neue Bestimmungen, mit einem Product einer anderen Darstellung angestellt, gaben mir 5,24 bei 161° und 5,32 bei 154,5°.

Die nach der Formel

$$SiSCl_2 = 3 \text{ Volumen}$$

berechnete Dichtigkeit giebt die Zahl 5,03.

Nähme man eine Verdichtung zu zwei Volumen, so hätte man 7,545 und bei der Annahme von 4 Volumen 3,77 finden müssen.

Die Wahl ist durchaus nicht zweifelhaft und ich nehme an, dass das Siliciumchorsulfuret dieselbe Condensation wie das Chlorür $SiCl_3$ zeigt.

Es entsteht nun die Frage, ob man das Chlorsilicium als einen primitiven Molekulartypus betrachten kann, welcher durch nacheinander folgende Substitutionen folgende Verbindungen zu bilden fähig ist.

$SiCl_3$
$SiSCl_2$
SiS_2Cl
SiS_3

Gegenwärtig kennen wir nur die beiden ersten und das letzte Glied dieser Reihe von Verbindungen und zur Vervollständigung derselben blieb nur noch das Glied SiS_2Cl zu entdecken übrig.

Um es darzustellen, leitete ich durch ein sehr stark erhitztes Porcellanrohr, sehr langsam Dampf von Siliciumchlorsulfuret $SiCl_2S$ und überschüssiges Schwefelwasserstoffgas, ich erhielt auf diese Weise die sehr geringe Quantität von 0,3185 Grm. einer Flüssigkeit, in welcher ich bei der Analyse 52,84 p. C. Chlor fand. Ein zweiter Versuch gab 0,611 Grm., welches 54,39 p. C. Chlor gab.

In der Absicht die Verbindung SiS_2Cl, die nur 39,87 p. Ct. Chlor enthalten konnte, darzustellen, führte ich wirklich einen Versuch in grösserem Massstabe aus; ich destillirte nochmals hintereinander einen Theil des Products, bis kein Rück-

stand mehr in der Retorte blieb und vermied bei jeder einzelnen Destillation, die Operation bis zum Erscheinen von weissen Dämpfen fortzusetzen. Das von allen diesen Destillationen herrührende Product gab bei der Analyse 65,14 p. C. Chlor.

Ich war demnach auf das Chlorsulfuret $SiSCl_2$ zurückgekommen. Es war nun zu untersuchen, was die Flüssigkeit sei, welche 53—54 p. C. Chlor enthielt.

Die geringe Menge der bei jeder Operation erhaltenen Flüssigkeit gestattete mir nicht, eine genaue Analyse anzustellen, da ich zur Ausführung der Bestimmung eines jeden ihrer Bestandtheile eine besondere Quantität anwenden musste.

Begnügen wir uns die Formel aufzusuchen, welche den vorstehenden analytischen Resultaten entspricht, so finden wir, dass die Formel

$$SiCl_{\frac{3}{2}}S_{\frac{3}{2}}$$

oder doppelt

$$Si_2Cl_3S_3$$

53,52 p. C. Chlor geben würde.

Erinnern wir uns aber, dass diese Substenz durch Destillation nicht gereinigt werden konnte, so kann es schon leicht möglich sein, dass dieselbe eine mehr oder minder grosse Quantität Chlorwasserstoffsäure in Auflösung enthielt, die sich zu gleicher Zeit während der Reaction bildet. Nimmt man aber an, dass sich die Verbindung SiS_2Cl wirklich gebildet hätte und alle, während der Umwandlung des Chlorsulfurets $SiCl_2S$ in SiS_2Cl unter dem Einflusse von Schwefelwasserstoff erzeugte Chorwasserstoffsäure wirklich absorbirt worden wäre, so muss die in Rede stehende Flüssigkeit durch

$$SiS_2Cl + ClH$$

ausgedrückt werden.

Es ist bemerkenswerth, dass diese Formel 53,99 p. Ct. Chlor geben würde.

Erinnern wir uns aber andererseits, dass sich durch einfache Destillation diese Flüssigkeit zersetzt und Chlorsulfuret $SiSCl_2$ giebt und einen festen Rückstand hinterlässt, der alle Eigenschaften des von Berzelius beschriebenen Schwefelsiliciums zeigt, so könnte man auf den Gedanken kommen, die mögliche Constitution dieser Substanz noch auf andere Weise

zu betrachten. Es wäre möglich, dass dieselbe ein Gemenge von Chlorsulfuret und darin gelöstem Schwefelsilicium wäre.

Die Formel:

$$2\ Si_2S_3Cl_3 = 3\ SiSCl_2 + SiS_3$$

würde die Zersetzung dieser Substanz bei der Destillation erklären.

Uebrigens könnte man noch annehmen, dass die flüssige Substanz, welche 53—54 p. Ct. Chlor enthält, wenn sie durch die Formel:

$$Si_2S_3Cl_3$$

ausgedrückt werden soll, ein Gemenge von zwei Verbindungen

$$SiSCl_2 \text{ und } SiS_2Cl$$

sei. Denn in der That ist

$$SiSCl_2 + SiS_2Cl = Si_2S_3Cl_3.$$

Um das Endresultat der Destillation zu erklären, genügt es anzunehmen, dass sich SiS_2Cl unter den Einflüssen der Wärme in Chlorsulfuret und in Schwefel zersetzt, wie es folgende Gleichung erklärt:

$$2\ SiS_2Cl = SiSCl + SiS_3.$$

Da bis jetzt aber keine vollständige Analyse eine Wahl unter diesen verschiedenen Ansichten gestattete, so kann man aus den oben angeführten Thatsachen nur schliessen, dass das Chlorsulfuret $SiSCl_2$, bei gleichzeitiger Einwirkung von Wärme und Schwefelwasserstoffgas, noch Chlor verlieren und Schwefel aufnehmen kann und dass das bei dieser Reaction entstehende Product sich bei der Destillation in Chlorsulfuret $SiSCl_2$ und in eine feste Substanz zersetzt, die Schwefelsilicium zu enthalten scheint und auf welche ich sogleich zurückkommen werde.

Es ist möglich, dass durch Variiren der Bedingungen des Versuchs und vorzüglich, wenn man den Versuch mit einer sehr grossen Menge Substanz anstellt, Resultate erhalten werden können, welche genauer, als die von mir beobachteten sind.

In der Absicht, diese wichtige Frage, die ich direct nicht beantworten konnte, auf Umwegen zu erledigen, stellte ich einige Versuche an.

Wenn man die flüssige Substanz, welche ich so eben als ein Gemenge betrachtete, mit absolutem Alkohol oder mit wasserfreiem Holzgeiste behandelt, so steigert sich die Temperatur und die Flüssigkeit trübt sich. Setzt man nach beendigter Re-

action Wasser hinzu, so scheidet sich eine ätherische Flüssigkeit ab, die man vollkommen neutral erhalten kann.

Die mittelst Holzgeist dargestellte ist von unerträglichem, anhaltendem Zwiebelgeruch und ihr hoher Siedepunct, der höher als 100° ist, gestattet nicht, diese Substanz mit dem Methylsulfür (schwefelwasserstoffsaurem Holzäther) zu verwechseln.

Diese ätherische, farblose Substanz giebt mit Salpetersäure von mittlerer Stärke behandelt, eine mit heftiger Entwickelung von rothen Dämpfen begleitete, lebhafte Reaction, in dem Rückstande findet man Schwefelsäure; diese Substanz endlich bräunt in dem Zustande vollkommener Neutralität, nach wiederholtem Waschen mit destillirtem Wasser, salpetersaures Silberoxyd. Das mit Alkohol erhaltene Product zeigte den Geruch nach Aethylsulfid, wovon ich zur Vergleichung eine kleine Quantität besass, dieser Geruch ist übrigens so stark, dass man bei einiger Uebung denselben unmöglich mit dem des Aethylsulfürs (schwefelwasserstoffsauren Aethyloxydes) verwechseln kann.

Der Siedepunct, den ich wegen der kleinen mir zu Gebote stehenden Menge nicht genau bestimmen konnte, war weit höher als der des Wassers; die Destillation war von weisslichen Dämpfen begleitet.

Diese Substanz verhielt sich mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd, wie die mit Holzgeist erzeugte.

Die kleine Menge übrigens, die ich von jedem dieser Producte erhielt und welche ich zum Studium der allgemeinen Charactere verwenden musste, erlaubte mir nicht, diese beiden Substanzen so zu reinigen, dass ich eine regelrechte Analyse damit hätte anstellen können.

Durch Zusammenstellung dieser Eigenschaften kommt man natürlicherweise auf den Gedanken, dass sich durch diese Reactionen Aethylsulfid und Methylsulfid erzeugt haben müsse.

Um sich genau die Bildung dieser beiden Substanzen zu erklären, müsste man genau die Natur aller Producte, die zu gleicher Zeit bei der Reaction entstehen, kennen; um dies aber zu bewerkstelligen, muss man in grösserem Massstabe arbeiten, ich bin deshalb leider genöthigt, aus Mangel an ursprünglicher Substanz meine Prüfung aufzugeben.

Prüfung des festen Körpers, den man als Destillationsrückstand der rohen chlorschwefelhaltigen Producte erhielt.

Ich habe zu wiederholten Malen angeführt, dass bei der Destillation von roher chlorschwefelhaltiger Flüssigkeit, in der Retorte ein mehr oder weniger starker, grauweisslicher Rückstand bleibt. Dieser Rückstand scheint bei der Temperatur, bei welcher der Schwefel, mit welchem derselbe fortwährend verunreinigt ist, überdestillirt, nicht merklich flüssig zu sein. Hat man diesen Rückstand bei 280—300° einige Zeit lang in einer Retorte erhalten, so enthält er keine merklichen Spuren mehr von Chlor und man könnte ihn dem ersten Anscheine nach, für ein Gemenge von Schwefel und von Kieselerde halten; bringt man denselben aber mit Wasser zusammen, so erzeugt sich augenblicklich eine lebhafte Reaction, die Temperatur steigert sich beträchtlich, es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas in reichlicher Menge und man findet als Rückstand Kieselerde und Schwefel, die vorher mit der Substanz gemengt waren.

Es setzt sich, und zwar besonders bei Operationen zur Darstellung der schwefelreichsten Producte in dem Halse und den Verdichtungsröhren eine feste Substanz ab. Diese feste Substanz ist grauweiss, raucht an der Luft und giebt, wenn sie bis auf 150—200° erhitzt wird, Chlorsulfuret $SiSCl_2$; dabei verliert sie die Eigenschaft an der Luft zu rauchen; als Rückstand bleibt ein fester Körper mit den nämlichen Eigenschaften, wie der eben erwähnte.

Es ist nicht gut möglich, in dem festen Rückstande, Schwefelsilicium zu verkennen, das, so viel ich weiss, bis jetzt noch nicht durch directe Verbindung seiner beiden Elemente dargestellt worden ist.

Wenn man dieses Gemenge von Schwefel und Schwefelsilicium, vorsichtig in einem Stickstoffstrome erhitzt, so erhält man das Schwefelsilicium chemisch rein.

Fassen wir die in dieser Abhandlung enthaltenen Thatsachen kurz zusammen, so finden wir, dass

1. durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas bei erhöhter Temperatur dem Chlorsilicium sämmtliches Chlor entzogen und durch eine äquivalente Menge Schwefel ersetzt werden kann; es geht dabei durch eine Reihe von Zwischenverbindungen, die aus Silicium, Chlor und Schwefel bestehen.

2. Die erste dieser Zwischenverbindungen, der Körper

$$SiSCl_2$$

ist seiner Stabilität wegen, leicht zu isoliren.

3. Das Schwefelsilicium kann ebenfalls von fremden Bestandtheilen frei erhalten werden.

4. Die Existenz der Verbindung

$$SiS_2Cl$$

ist durch gewisse Reactionen, die ich durch Alkohol und Holzgeist und den chlorschwefelhaltigen Producten erhielt, wahrscheinlich gemacht.

Es wäre vielleicht schliesslich nicht ohne Interesse, in einer vergleichenden Tabelle die Formeln dieser verschiedenen Verbindungen, je nach den drei verschiedenen Ansichten über die Molekularconstitution des Chlorsiliciums zusammenzustellen.

	Si = 266,82	Si = 177,88	Si = 88,94.
Chlorsilicium	$SiCl_3$;	$SiCl_2$;	SiCl
Chlorsulfuret	$SiSCl_2$;	$Si_3S_2Cl_4$;	Si_3SCl
Chlorbisulfuret	SiS_2Cl?	$Si_3S_4Cl_2$?	Si_3S_2Cl?
Schwefelsilicium	SiS_3.	SiS_2.	SiS.

Wenn die Regelmässigkeit und die Einfachheit in Betracht gezogen werden sollen, so unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass die erste dieser Reihen, in welcher das Aequivalent das Silicium = 266,82 ist, bei Weitem den Vorzug verdient.

Ich muss jedoch zugeben, dass wenn nach Duma's und Laurent's Bemerkungen mehrere Modificationen der Kieselerde mit verschiedener Sättigungscapacität angenommen werden sollen, die Schwierigkeiten, die sich der Ansicht der Chemiker, welche für die Kieselsäure die Formel SiO annehmen, entgegenstellen, gehoben werden könnten.

Ich habe schon einige Thatsachen gesammelt, welche zu Gunsten der Existenz dieser Modificationen der Kieselsäure zu sprechen scheinen, die Thatsachen sind aber noch nicht zahlreich genug und verlangen vorher wiederholte Versuche. Ich hoffe jedoch in der Folge darauf zurückkommen zu können.

VIII.

Ueber ein natürlich vorkommendes Kieselerdehydrat aus Algier.

Von

Mr. Salvétat.

(Annales de chimie et de phys. XXIV, 348.)

Dieses Mineral findet sich in der Umgegend Algiers in reichlicher Menge und scheint dem äusseren Anscheine nach dem Kaolin ähnlich. Die physicalischen und chemischen Eigenschaften dieser Substanz aber zeigten den Unterschied zwischen dieser Substanz und der gewöhnlichen Porcellanerde. Dieses Mineral ist pulverförmig, zerreiblich, äusserst leicht, so dass es schon von dem geringsten Luftzug hinweggeweht wird, fühlt sich nicht seifenartig an, wie der Kaolin und bildet auch mit Wasser keinen Teig. Vor dem Löthrohre ist es unschmelzbar, verändert sich jedoch, verliert seine weisse Farbe, wird grau und schwindet bedeutend. In der Rothglühhitze nimmt es in Folge eines geringen Eisengehalts eine Rosafärbung an. Bei 16° verliert es Wasser, noch mehr bei einer Temperatur von 100°, sämmtliches Wasser geht aber erst bei weit grösserer und anhaltender Hitze fort. Phosphorsalz scheint es nicht anzugreifen und es bleibt als ein voluminöses Kieselsäureskelett zurück, Soda und kohlensaures Kali lösen es in der Kälte, so wie durch Schmelzen, durch diese Reaction unterscheidet es sich von dem Kaolin, so wie von anderen thonerdehaltigen Körpern. Mit dem Vierfachen Soda zusammengeschmolzen, erleidet es einen beträchtlichen Gewichtsverlust und die von der Kieselerde (86,48 p. Ct.) abgeschiedene Lösung enthält nur etwas Kalk, Thonerde und Eisenoxyd. Ich fand ebenfalls geringe Mengen von Alkali und Spuren von Talkerde. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass dieses Mineral wesentlich aus Kieselerde und Wasser besteht.

Die Kieselerde ist darin in ihrer löslichen Modification enthalten. Die Analyse ergab, dass dieses Mineral besteht aus:

			Verhältniss der bei	
			100°	16°
		Sauerstoff.	getrockn.	Substanz
80 gallertartige Kieselsäure	80,00	43,34	12	6
9 von 100° bis zur Rothglühhitze entwichenes Wasser	4,04	3,58	1	1
9 von 16° bis zu 100° entwichenes Wasser	3,96	3,41	1	
mit Thonerde verbundenes Wasser	1,00	—	—	—
11 unlösliche Kieselsäure	6,48			
11 Thonerde	1,41			
11 Eisenoxyd	0,55			
11 Kalk	0,56			
11 Talkerde	Spuren			
11 Kali, Natron und Verlust	2,00.			

Sieht man von allen nicht wesentlichen Bestandtheilen ab, so ist die Zusammensetzung dieses Minerals eine sehr einfache. Sie lässt sich durch folgende Formeln ausdrücken:

$2SiO_3 + HO$, wenn das Mineral nur bei $+ 16°$ getrocknet worden ist.

$4SiO_3 + HO$, wenn das Mineral bei $100°$ getrocknet wurde.

Diese Formeln geben in 100 Theilen:

	berechnet		gefunden	
4 Aeq. Kieselsäure	2267,2	90,970	80,00	90,91
1 „ Wasser	112,5	4,515	4,04	4,59
1 „ Wasser	112,5	4,515	3,96	4,50
	2492,2	100,00	88,00	100,00.

Da die Zusammensetzung dieses Minerals im Wesentlichen mit der von Fournet bei Ceyssat und in der Umgegend von Randan übereinstimmt, so schlage ich vor, diese Mineralien mit dem allgemeinen Namen ***Randanit*** zu bezeichnen. Der Randanit ist demnach ein bestimmtes Kieselsäurehydrat, das 2 Atome Kieselsäure und ein Atom Wasser enthält. — Die Existenz des Hydrates $\ddot{S}i_2 + \dot{H}$ ist in der neueren Zeit von Doveri angegeben worden; er erhielt es auf künstlichem Wege durch Trocknen des Hydrates $\ddot{S}i\dot{H}$ bei $100°$ oder durch Zersetzen der Lösung eines kieselsauren Alkalis mittelst Chlorwasserstoffsäure oder des Fluorsiliciums durch Wasser. Man kann schliessen, dass das Hydrat Doveri's und das von mir im Randanit gefundene nur isomer sind; beide lösen sich zwar in einer alkalischen Lösung, aber das erstere verträgt eine Temperatur von $100°$ ohne Ver-

derung, während das zweite hingegen durch Verlust eines hal-
n Atoms Wassers sich in ein neues Hydrat Si_4H umwandelt.

Zwischen den Hydraten der Kieselsäure und des Kieselsäu-
näthers (Ebelmens) findet ein merkwürdiges Zusammentreffen
att, so ist:

SiO_3HO im leeren Raume getrocknete gefällte Kieselsäure,
$SiO_3 3(C_4H_5O)$ einfacher Kieselsäureäther.
2 (SiO_3) HO, bei 16° getrockneter Randanit.
2 (SiO_3) 3 C_4H_5O, zweifacher Kieselsäureäther.
3 (SiO_3) HO, unbekanntes Hydrat.
3 (SiO_3) 3 C_4H_5O, unbekannter Aether.
4 (SiO_3) HO, bei 100° getrockneter Randanit.
4 (SiO_3) 3 C_4H_5O, einfacher Kieselsäureäther.

IX.

Untersuchung über die chemische Einwirkung einiger Säuren und einiger sauren Salze auf das Quecksilberchloramid (weissen Praecipitat.)

Von

C. Kossmann.

(Journ. de pharm. et de chim. XIV, 321.)

Schwefelsäure und weisser Praecipitat.

Ich liess weissen Praecipitat (durch Fällen von Quecksilber-
hlorid mit Ammoniak bei 18°, Auswaschen und Trocknen des
iederschlags erhalten) mit einer zur Auflösung dieser Verbin-
ung hinreichenden Quantität mit Schwefelsäure angesäuerten
assers sieden. Die filtrirte Flüssigkeit wurde im Luftbade ab-
dampft, bis sich Krystalle absetzten, die von der Mutterlauge ge-
ennt wurden; diese Krystalle bestanden aus weissen Blättchen, sie
rden zwischen Fliesspapier ausgepresst, bis sie vollkommen
cken waren.

2,533 Grm. dieses Salzes wurden in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser gelöst; ich fügte darauf so viel Wasser hinzu, dass die Menge der Flüssigkeit 99 Kubikcentimeter in einer graduirten Röhre betrug, nahm von dieser Flüssigkeit 33 Kubikcentimeter und bestimmte den Chlorgehalt derselben mittelst salpetersaurem Silberoxyd, das mit Salpetersäure angesäuert war. Bei einem andern Versuche nahm ich ebenfalls 33 Kubikcentimeter, setzte Chlorbaryum hinzu und berechnete aus dem Gewicht des schwefelsauren Barytes die Menge der Schwefelsäure. Da die andern 33 Kubikcentimeter verloren gegangen waren, löste ich von Neuem 0,843 Grm. dieses Salzes und setzte eine angesäuerte Lösung von Zinnchlorür hinzu. Nach Zusatz von etwas Wasser, liess ich sieden und erhielt bald Quecksilberkügelchen, welche getrocknet und gewogen wurden. Auf diese Weise erhielt ich folgende Zahlen in 100 Theilen:

SO_3	18,156
Hg	60,915
Cl	13,2331
NH_4	4,0719
O	3,624
	100,0000.

Nimmt man für die Zusammensetzung dieser Verbiudung die Formel:

$$2(SO_3HgO) + (ClNH_4) + ClHg$$

an, so erhält man durch die Berechnung folgende Zahlen:

SO_3	16,41
Hg	62,13
Cl	14,48
NH_4	3,71
O	3,27
	100,00.

Da dieses Salz nur einmal krystallisirt worden war, so musste es etwas Schwefelsäure zurückgehalten haben: daher rührt der Ueberschuss dieser Säure bei der Analyse. Die binären Elemente dieser Verbindung sind unter einander nicht fest verbunden, da dieselbe mit Aether behandelt, alles darin enthaltene Quecksilberchlorid an den Aether abgiebt; durch Abdampfen der Flüssigkeit kann man das Quecksilberchlorid erhalten.

Folgende Gleichung erklärt die Bildung dieses Doppelsalzes:

$$4(SO_3) + 2(ClHg + NH_2Hg) + 3HO = 2(SO_3HgO) + NH_4Cl + ClHg + SO_3HgO + SO_3NH_4O.$$

Es bleibt in der That in der Mutterlauge ein Salz, aus schwefelsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Quecksilberoxyd bestehend, zurück. Demzufolge könnte man das Doppelsalz als schwefelsaures Amid-Quecksilberoxyd mit Quecksilberchlorid verbunden, oder auch gebildet aus zwei Aequivalenten schwefelsaurem Quecksilberoxyd und einem Aequivalent Alembrothsalz, betrachten.

Mit Wasser behandelt, schlägt sich ein gelbes basisch-schwefelsaures Salz nieder, mit Kali entwickelt sich daraus Ammoniak in reichlicher Menge.

Salpetersäure und weisser Praecipitat.

Bringt man Quecksilberchloramid mit Wasser zusammen, das durch eine starke Menge Salpetersäure angesäuert worden ist, so findet in der Kälte nur wenig Einwirkung statt; erhitzt man aber das Gemenge, so löst sich der weisse Praecipitat auf und verschwindet allmählich gänzlich. Nach dem Filtriren der Flüssigkeit und Abdampfen derselben erhält man Krystalle aus weissen, silberglänzenden Schuppen bestehend, in grosser Menge; ich bezeichne dieses Salz mit A.

Die Mutterlauge liefert beim Abdampfen noch kleine schiefe Prismen von metallischem Glanze. Nachdem ich diese Krystalle getrennt zwischen Fliesspapier ausgepresst hatte, stellte ich folgende Untersuchung mit denselben an.

Die Krystalle A mit Wasser zusammengebracht, lösten sich darin nicht auf, machten das Wasser aber milchig; Aetzkali entwickelte in der Wärme eine kleine Menge Ammoniak, Indigotinctur und Schwefelsäure oder ein Krystall von Eisenvitriol und Schwefelsäure zeigten die Gegenwart von Salpetersäure; Chlor und Quecksilber wurden darin leicht nachgewiesen, Aether löste eine grosse Quantität von Quecksilberchlorid auf und setzte dasselbe in schönen Nadeln ab.

0,416 Grm. dieses Doppelsalzes gaben 0,3766 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0929 oder 22,333 p. C. Chlor.

0,54925 Grm. gaben 0,408 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,352 oder 64,094 p. C. Quecksilber.

Ammoniak und Salpetersäure wurden durch den Verlust bestimmt.

In 100 Theilen dieses Salzes sind enthalten:

Hg	64,094
Cl	22,333
NO_5	9,154
NH_4O	4,419
	100,000.

Giebt man diesem Salz die Formel:

$$4(ClHg + NO_5, NH_4O),$$

so erfordert dieselbe nach der Berechnung:

Hg	64,680
Cl	22,610
NO_5	8,534
NH_4O	4,176
	100,000.

Das Salz der zweiten Krystallisation giebt, mit Aether behandelt, eine kleine Quantität von Quecksilberchlorid an denselben ab; der in Aether unlösliche Rückstand ist in kaltem Wasser wenig löslich. Mit Aetzkali behandelt, entwickelt sich Ammoniak in reichlicher Menge. Quecksilber und Salpetersäure sind in grosser Quantität vorhanden. Dieses Salz ist demnach ein Gemenge von etwas Quecksilberchlorid mit einer grossen Menge salpetersaurem Quecksilberoxyd-Ammoniak. Die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf den weissen Praecipitat besteht darin, das Quecksilberamid zu oxydiren un daufzulösen und salpetersaures Ammoniak und salpetersaures Quecksilberoxyd zu bilden; ein Aequivalent des ersteren verbindet sich mit einem Aequivalente Chlorquecksilber und krystallisirt zuerst heraus. Das in der Mutterlauge zurückbleibende Salz muss deshalb aus sämmtlichem salpetersauren Quecksilberoxyd, einem grossen Theile des salpetersauren Ammoniaks und einer kleinen Menge Quecksilberchlorid bestehen, wie auch aus vorstehenden Versuchen hervorgeht.

Quecksilberchloramid, Chlorwasserstoffsäure und Chlornatrium.

Ich nahm:

Quecksilberchloramid	8,00;
Krystallisirtes Chlornatrium	8,00;
Chlorwasserstoffsäure, ungefähr	8,00;
Destillirtes Wasser	120.

Ich erhitzte die Flüssigkeit, wobei sich Alles löste, filtrirte und dampfte sie gelinde ab; es setzten sich weisse Würfel daraus ab, die ich abermals löste und von Neuem krystallisiren liess. Diese Krystalle enthielten nur Chlor und Natrium und kein Ammoniak oder Quecksilber.

Die Mutterlauge gab gelbliche Krystalle, die ein zweites Mal umkrystallisirt wurden; ich erhielt auf diese Weise schöne, vierseitige, weisse Schuppen von Metallglanz.

0,868 Grm. dieses Salzes gaben 0,3525 Grm. Schwefelquecksilber, entsprechend 0,3441 oder 35,041 p. C. Quecksilber.

0,407 Grm. gaben 0,1874 trocknes schwefelsaures Natron, entsprechend 0,061 oder 15,014 p. C. Natrium.

0,407 Grm. gaben 0,731 Chlorsilber, entsprechend 0,1804 oder 43,763 p. C. Chlor.

Diese Zahlen gaben in 100 Theilen:

Hg	35,041
Cl	43,763
Na	15,0175
NH_4	4,4432
Verl.	1,7353
	100,0000.

Die Theorie giebt:

Hg	36,051
Cl	44,141
Na	16,572
NH_4	3,236
	100,900.

Aus diesen Zahlen folgt die Formel:

$$2(ClHg) + NH_4Cl + 4ClNa,$$

sie entspricht einer directen Verbindung von Chlorwasserstoffsäure mit Quecksilberchloramid, plus vier Aequivalenten Chlornatrium.

Dieses Doppelsalz ist in Wasser löslich, Ammoniak schlägt daraus nichts nieder, Aetzkali entwickelt Ammoniak.

Doppelt oxalsaures Kali und weisser Praecipitat.

Um die chemische Einwirkung dieser Körper auf einander zu bestimmen, liess ich zusammen sieden:

Doppeltoxalsaures Kali 2 Theile;

Quecksilberchloramid 1 Theil;

Destillirtes Wasser, eine hinreichende Menge;

bis sich nichts mehr auflöste, es blieb ein vollkommen unlös-

licher Rückstand und es entwickelte sich Kohlensäure. Dieselbe wurde, in eine ammoniakalisch gemachte Lösung von Chlorbaryum geleitet.

Der weisse, in der siedenden Flüssigkeit unlösliche Rückstand wurde gewaschen und mit Ammoniak zusammengebracht, es entstand sogleich ein schwarzer Niederschlag von Quecksilberoxydul, die filtrirte ammoniakalische Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure gesättigt und darauf mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt, der dadurch erzeugte Niederschlag war in Ammoniak und in Salpetersäure löslich. Die mit Salpetersäure neutralisirte ammoniakalische Flüssigkeit gab mit Chlorcalcium einen weissen Niederschlag, der in Essigsäure unlöslich war; der weisse Niederschlag bestand demnach aus oxalsaurem Quecksilberoxydul.

Die von dem weissen Niederschlag A getrennte Flüssigkeit wurde den Sonnenstrahlen ausgesetzt, wodurch fast augenblicklich eine Trübung entstand, welche von der Bildung von Quecksilberchlorür herrührt.

Die erste Einwirkung des doppeltoxalsauren Kali's auf den Niederschlag besteht darin, dass sich von einem Aequivalent Quecksilberchloramid und zwei Aequivalenten Wasser, zwei Aeq. Quecksilberoxyd abscheiden, das eine Aequivalent giebt seinen Sauerstoff an C_2O_3 und bildet $2(CO_2)$, das andere verbindet sich mit dem übrigbleibenden Quecksilber und bildet Oxydul, das sich wieder mit $(C_2O_3)_2 + KO$ verbindet. Letztere Verbindung bleibt aufgelöst, während oxalsaures Quecksilberoxydul sich pulverförmig ausscheidet.

Die zweite Einwirkung besteht darin, dass zwei Aequivalente zweifach-oxalsaures Kali auf ein Aequivalent weissen Praecipitat reagiren und oxalsaures Quecksilberoxyd-Kali, oxalsaures Ammoniak-Kali und Chlorquecksilber bilden; diese drei Körper bleiben in Auflösung; sobald dieselbe aber dem Lichte ausgesetzt wird, zersetzt sich das oxalsaure Quecksilberoxyd-Kali, der Sauerstoff des Quecksilberoxydes verbindet sich mit der Oxalsäure und bildet zwei Aeq. Kohlensäure, die gasförmig entweichen, während das Quecksilber sich mit dem Quecksilberchlorid zu Chlorür vereinigt und ausgeschieden wird; oxalsaures Kali und oxalsaures Ammoniak-Kali bleiben in Lösung.

Folgende Gleichung wird die Reaction deutlicher machen:

$$4_2CO_3 + 2KO + ClHg + NH_2Hg + 2HO = NH_4Cl + 2CO_2 + 2(C_2O_3, KO) + C_2O_3, HgO.$$

Bei der zweiten Reaction durch die Einwirkung des Lichtes:

$$4C_2O_3 + 2KO + ClHg + NH_2Hg + 2HO = ClHg_2 + 2CO_2 + KO, C_2O_3 + 2C_2O_3, KO, NH_4O.$$

Zweifach-weinsaures Kali und Quecksilberchloramid.

Ich mengte
zweifach-weinsaures Kali 60;
weissen Praecipitat 20;
destillirtes Wasser eine hinreichende Menge;
und liess das Gemenge bis fast zur vollständigen Auflösung sieden, es entwickelte sich eine beträchtliche Menge Kohlensäure und es blieb ein gelber Rückstand, mit nicht zersetztem, weissem Praecipitat und Quecksilberchlorür gemischt. Ich filtrirte die siedende Flüssigkeit, beim Erkalten derselben setzten sich Krystalle ab, die ich von Neuem in der Flüssigkeit löste; ich dampfte dieselbe bis zum Erscheinen eines Salzhäutchens ab, aus der Flüssigkeit setzte sich dann ein Quecksilberoxydsalz A mit Cremor tartari gemengt ab; die Mutterlauge gab beim Abdampfen von neuem Krystalle B; die von den letzteren Krystallen abgeschiedene Mutterlauge gab bei fernerem Abdampfen ein in Nadeln krystallisirendes Salz C. Alle diese Salze werden am Lichte grau, sind im Wasser schwer löslich und geben mit Aetzkali einen gelben Niederschlag; während des Siedens des Cremor tartari mit dem weissen Praecipitat entwickelte sich, wie ich schon oben bemerkte, durch Oxydation der Weinsäure, eine grosse Menge Kohlensäure.

Die Salze A, B und C zeigten bei der qualitativen Analyse Weinsäure, Chlor, Quecksilber und Kali, aber kein Ammoniak. Nach dem Krystallisiren des Salzes C, blieb eine Flüssigkeit zurück, die noch Krystalle in Gestalt von Blättchen lieferte; diese Krystalle lösten sich in Wasser und enthielten Weinsäure, Kali, Ammoniak und Chlor, aber durchaus kein Quecksilber. Ich bezeichne dieses Salz mit D.

Das Salz C gab mir bei der quantitativen Analyse, deren Details ich nicht näher anführen will, in 100 Theilen folgende Zahlen: (ich bemerke nur, dass ich bloss Kali, Quecksilber und

Chlor bestimmte und die Weinsäure und das Wasser aus dem Verluste berechnete)

	Versuch.
KO	16,840
Hg	17,580
Cl	6,050.

	Theorie.
KO	16,593
Hg	17,801
Cl	6,224
$C_4H_2O_5$	46,728
HO	12,654
	100,000.

Aus diesen Zahlen folgt die Formel.

$$2\,(\bar{T}_2, KO) + ClHg + 8HO,$$

wahrscheinlich muss aber dieses Doppelsalz als folgendermassen gruppirt betrachtet werden, da es sich am Lichte schnell schwärzt, was die Gegenwart eines weinsauren Quecksilberoxydes anzeigt:

$$\bar{T}_2HgO + \bar{T}_2KO + ClK + 8HO.$$

Das Salz D war unmittelbar nach seiner Darstellung in Wasser sehr löslich, von salzigem Geschmacke und entwickelte durch Aetzkali eine beträchtliche Menge von Ammoniak. Nach ungefähr 14 Tagen, während welcher Zeit es in einer Papierkapsel der Luft ausgesetzt gewesen war, analysirte ich dieses Salz quantitativ. Es hatte einen sauren Geschmack angenommen, löste sich nicht mehr vollständig in kaltem Wasser und entwickelte mit Kali nur eine sehr geringe Menge Ammoniak, kurz es hatte, wie das weinsaure Ammoniak-Kali zu thun pflegt, sein Ammoniak verloren.

In 100 Theilen erhielt ich:

KO	28,710
Cl	3,247.

Das Uebrige bestand aus Weinsäure und Ammoniak, dieses Salz ist demnach ein Gemenge von weinsaurem Ammoniak-Kali, Chlorammonium und neutralem weinsaurem Kali.

Bei dieser Reaction nimmt das zweifach-weinsaure Kali einen Theil Quecksilberchlorid auf und bildet ein Doppelsalz, das sich in Krystallen absetzt. Das Quecksilberamid zersetzt sich und bildet mit den Bestandtheilen eines Aequivalentes Wasser, Quecksilberoxyd und Ammoniak, ersteres setzt sich ab, während sich

das letztere mit einem Theile des zweifach-weinsauren Kali's verbindet. Ein anderer Theil des Quecksilberchloramids zersetzt sich auf andere Weise: das Quecksilberamid zersetzt das Wasser, verbindet sich mit dem Wasserstoff desselben zu Ammoniak, welches sich zum Theil mit dem Cremor tartari verbindet, der Sauerstoff des Wassers oxydirt einen Theil der Weinsäure, daher rührt die Kohlensäureentwickelung und die Bildung von neutralem weinsaurem Kali; das freigewordene Quecksilber verbindet sich im Augenblicke des Freiwerdens mit dem Quecksilberchlorid zu Quecksilberchlorür, das man in dem Niederschlage mit weissem Praecipitat und Quecksilberoxyd gemischt, bemerkt; eine kleine Menge von Salmiak wird endlich direct dem ammoniakalischen weissen Praecipitat entzogen und es scheidet sich Quecksilberoxyd ab.

Essigsäure und Quecksilberchloramid.

Ich liess weissen Praecipitat mit überschüssiger Essigsäure sieden. Aus der Oeffnung des Kolbens, in welcher ich die Operation vornahm, führte ein gebogenes Rohr in eine ammoniakalische Lösung von Chlorbaryum; es bildete sich darin bald ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt. Die Flüssigkeit hatte das Quecksilberchloramid vollständig gelöst, bald aber bildete sich in der siedenden Flüssigkeit von Neuem ein Niederschlag, der nicht wieder verschwand; nachdem der letztere auf einem Filter gesammelt und in der Wärme mit Ammoniak behandelt wurde, schwärzte er sich und es setzte sich Quecksilberoxydul ab; die filtrirte ammoniakalische Flüssigkeit enthielt Chlorammonium, der Niederschlag bestand demnach nur aus Quecksilberchlorür.

Die filtrirte, vom Quecksilberchlorür getrennte Flüssigkeit wurde abgedampft, es setzten sich dabei gelbe Krystallrinden ab, die zwischen Fliesspapier ausgepresst und an der Luft getrocknet wurden; während dieser Zeit war an ihnen der Essigsäuregeruch deutlich wahrzunehmen; am Lichte schwärzten sie sich leicht, bei der qualitativen Analyse zeigten sich dieselben aus Essigsäure, Quecksilber, Chlor und Ammoniak bestehend; sie waren in Wasser fast gänzlich unlöslich, in der Wärme leicht löslich in Essigsäure, und bei längerer Zeit fortgesetzter Hitze auch in verdünnter

Salpetersäure, aber nicht in Aether. Diese Krystalle gaben bei der quantitativen Analyse folgende Resultate:

0,4165 Grm. mit angesäuertem Chlorzinn behandelt, gaben 0,3035 Grm. oder 72,860 p. C. Quecksilber.

0,364 Grm. in verdünnter Salpetersäure gelöst, gaben 0,1925 Grm. Chlorsilber entsprechend 0,474 oder 13,046 p. C. Chlor.

Diese Zahlen führen zu folgenden Resultaten:

Hg	72,860
Cl	13,046
NH_4	6,687
O	5,753
Ā	3,085
	101,431.

Die Formel des sechs basischen essigsauren Quecksilberchloramids, plus 12 Aequivalenten Wasser oder des sechs-basischen essigsauren, ammoniakalischen Quecksilberoxychlorürs erfordert folgende Zahlen:

	Berechnet.
Hg	72,158
Cl	12,616
NH_4	6,468
O	5,703
Ā	5,055
	100,000.

Die Reaction dieser beiden Körper auf einander ist ziemlich einfach: der Sauerstoff des Wassers bildet mit einer kleinen Menge Essigsäure Kohlensäure, der Wasserstoff verbindet sich mit dem Amid zu Ammoniak, welches letztere mit einem Theil Essigsäure essigsaures Ammoniak bildet, welches sich während des Abdampfens verflüchtigt, das freigewordene Quecksilber verbindet sich mit dem Quecksilberchlorid zu Chlorür, welches sich ausscheidet. Eine andere Menge des Quecksilberchloramides verbindet sich gleich einer schwachen Base direct mit dem Wasser und der Essigsäure, die Verbindung lässt aber während des Abdampfens die grösste Menge der Essigsäure entweichen und hält nur 3 p. C. zurück.

Quecksilberchloramid, schwefelsaures Chinin und Schwefelsäure.

Ich hatte aus Versehen weissen Praecipitat mit schwefelsaurem Chinin gemischt. Da ich beide Körper ohne Anwendung von Alkohol trennen wollte, zertheilte ich das Gemenge in mit Schwefelsäure angesäuertem, destillirtem Wasser, wodurch sich ein grosser Theil löste. Ich glaubte zweifach-schwefelsaures Chinin in Lösung zu haben; ich filtrirte, und als ich die Flüssigkeit auf Quecksilber prüfte, fand ich zu meinem Erstaunen eine beträchtliche Menge desselben; ich fand, dass ich ein Doppelsalz vor mir hatte, und unterwarf dasselbe einer Untersuchung.

Ich dampfte die Auflösung ab und erhielt ein verworren krystallisirtes Salz, das ich in Alkohol von 85 p. C. löste; die weingeistige Lösung gab beim Abdampfen ein Salz mit beträchtlichem Quecksilbergehalte. Die quantitative Analyse gab Resultate, deren Zahlen sich am meisten folgender Formel nähern:

$$12SO_3 + 6Ch + 2SO_3 + HgO, NH_4O + ClHg$$

oder 12 Aequivalente zweifach-schwefelsaures Chinin mit einem Aequivalent schwefelsaurem Quecksilberchloramid, plus zwei Aequivalenten Wssser.

Dieses Salz ist von bitterem Metallgeschmack, löst sich schwierig in Wasser, leichter in Alkohol und giebt reines schwefelsaures Chinin, wenn man durch die Lösung einen Strom Schwefelwasserstoffgas leitet und die vom Schwefelquecksilber abgeschiedene Flüssigkeit abdampft.

X.

Analyse eines durch reichlichen Manganoxydgehalt ausgezeichneten Kalktuffes.

Von

H. Birner,

Docenten der Naturwissenschaften an der landwirthschaftlichen Lehranstalt zu Regenwalde in Pommern.

In der Nähe des Dorfes Reinfeldt bei Schievelbein in Pommern findet sich am Fusse einer das Regaufer einschliessenden,

etwa 200 Fuss hohen, Hügelkette, bei geringer Tiefe unter der mit Buchen bestandenen Weidefläche, ein ausgedehntes Lager eines Kalktuffes, dessen weisse, feste Grundmasse in ihren ziemlich weiten Poren ganz und gar von einem sammetschwarzen, abfärbenden, aus microscopisch kleinen Schüppchen bestehenden Pulver angefüllt ist.

Aus der damit vorgenommenen qualitativen Untersuchung ging hervor, dass dieses Pulver wesentlich aus Manganoxydhydrat besteht, und dass überhaupt ausser Manganoxydhydrat kohlensaurem Kalke und kohlensaurer Talkerde nur höchst geringe Spuren von Eisenoxyd und Kieselerde im Tuffe sich finden. (Die salzsaure Lösung desselben gab beim Versetzen mit Ammoniak und Schwefelammonium einen rein fleischrothen Niederschlag; Rhodankalium gab durch eine schwachröthliche Färbung höchst geringe Spuren von Eisenoxyd zu erkennen). Da mir der grosse Gehalt dieses Tuffes an Manganoxyd bei gänzlichem Mangel an Eisenoxyd, wegen der Seltenheit eines solchen Falls, bemerkenswerth erschien, so unterwarf ich denselben einer quantitativen Analyse, wobei ich die allgemein übliche Methode in Anwendung brachte.

Zwei sehr nahe übereinstimmende Untersuchungen, des bei 100° C getrockneten Minerals, von denen die eine von mir selbst, die andere von Herrn Harnitz im Laboratorium der hiesigen Lehranstalt unter meiner speciellen Leitung ausgeführt wurde, gaben im Mittel folgendes Resultat:

Kalkerde	44,170	kohlensaurer Kalk	78,875
Manganoxyd	18,471	Manganoxyd	18,471
Talkerde	0,243	kohlensaure Talkerde	0,504
Kohlensäure	34,966		
Wasser, Spuren von Eisenoxyd und Kieselerde	2,150	Wasser, Spuren von Eisenoxyd und Kieselerde	2,150
	100,000		100,000

Angeführt zu werden verdient noch, dass neben dem Lager des eben besprochenen Tuffes und an dasselbe gränzend eine andere Tuffmasse vorkommt, die von Farbe gelblichweiss ist, kaum Spuren von Manganoxyd, dagegen grössere Mengen von Eisenoxyd enthält. Ich behalte es mir vor, über diese so wie über andere in geognostischer Hinsicht interessante Substanzen der Provinz Pommern späterhin weitere Mittheilungen zu machen.

XI.

Mineralogische Notizen.

1. ***Baulit von Krabbla.*** Forchhammer, der den Bau- von Baulaberg aufgefunden, hält ihn für ein Hydrat eines un-ekannten Feldspaths, von dem doppelten Säuregehalt des ge-öhnlichen, der auch zuweilen wasserfrei ist. (Journ. XXX. 391); ammelsberg war der Meinung, derselbe möchte nur ein chmelzproduct von Quarz und Feldspath sein, ähnlich dem erlstein (2. Supplementh. zu Handw.) Genth setzte durch die nalyse eines von Bunsen auf Island gesammelten Auswürflings es Krabbla die Selbständigkeit des Baulites ausser Zweifel.

Krystalls.: klinorrhombisch. Spaltbark. nicht bemerkbar. ach Forchhammer zeigt er Blätterdurchgang des Feldspaths. ruch uneben, ins Muschlige. Härte 5,5–6. Sp. G bei +6°=2,656. Vasserhell, weiss, durchsichtig bis durchscheinend, Glasglanz. or dem Löthrohre nur in sehr dünnen Splittern zum klaren lase schmelzend, mit Phosphorsalz und Borax klare Gläser, n ersteren schwimmt ein Kieselskelett. Unlöslich in Salzsäure.

Die beobachteten Formen sind klinooblonge Säulen mit ei-er vordern und zwei hinteren schiefen Endflächen; einer vor-eren augitartigen Zuschärfung und kaum angedeutet auch einer interen. Die Krystalle sind sehr klein, höchst selten so deut-ch, um Flächen wahrnehmen zu können, gewöhnlich körnig-rystallische Massen. Den Baulit begleitet Magneteisenstein in einen Octaedern, frei von Titan; er kann mit dem Magnet ler Chlorwasserstoffsäure ausgezogen werden; auch eine kleine enge eines den Hornblenden ähnlichen Minerals. Die Zusam-ensetzung des Baulit ward gefunden zu:

			Sauerstoff.	
Kieselsäure	—	80,23	42,46	
Thonerde	12,08	11,34	5,30	
Kalkerde	0,95	1,46	0,32	
Magnesia	Spur.	—	—	
Manganoxyd.	Spur.	—	—	1,74.
Natron	2,26	—	0,58	
Kali	4,92	—	0,84	

Der Sauerstoff verhält sich wie 1 : 3 : 24 woraus die For-el sich ergiebt: $\dot{R}Si_2 + \ddot{A}l_2\ddot{S}i_6$; also ein Feldspath mit dop-

pelter Kieselsäuremenge. (Vergl. Berz. Jahrb. 23.) Zum Baulit gehören wahrscheinlich einige Perlsteine, namentlich die von Hlinik aus Ungarn.

(Lieb. An. LXVI, 270.)

2. *Eisenmulm von „Alte Birke" bei Siegen.* Bei Siegen durchläuft der Basalt einen Felsengang und verwandelt diesen theilweis in Magneteisen, welches auf der Grube Alte Birke als Eisenmulm abgebaut wird. Er bildet eine schwarze, stark schmutzende, pulvrige Masse, welche stark vom Magnet gezogen wird. Spec. Gew. 3,76; ohne Zweifel zu klein. Das Eisenoxydul wurde durch Goldchloridnatrium bestimmt. Er besteht aus:

				Sauerstoff.			
$\ddot{Fe}_2$	66,71	—	65,68	20,01	—	19,70	
$\dot{Fe}$	—	13,65	14,09	—	3,03	3,13	
$\dot{Mn}$	17,11	17,62	16,25	3,85	3,96	3,65	6,80
$\dot{Co}$	Spur.	Spur.	Spur.	—	—	0,02	
$\dot{Cu}$	Spur.	Spur.	0,09				
$\ddot{C}$ }	Spur.						
$\dot{H}$ }							
Sand	1,34	1,57	2,34				

Die Formel für den Eisenmulm ist die des Magneteisens, in welchem die Hälfte des Eisenoxyduls durch Manganoxydul ersetzt ist $\left.\begin{matrix}\dot{Mn}\\ \dot{Fe}\end{matrix}\right\} \ddot{Fe}_2$.

(Genth ibid. p. 278.)

3. *Speiskobalt von Riechelsdorf.* Dieser kommt fast in zollgrossen Krystallen, welche eine Combination des Würfels und Octaëders mit untergeordneten Flächen des Rhombendodekaëders sind, vor. Sartorius analysirte denselben: Nickel und Kobalt wurden nach Liebigs Methode getrennt, das Kobaltidcyankalium aber durch Schwefelsäure zersetzt, und das Kobalt durch Kali niedergeschlagen. Die Zusammensetzung ward gefunden zu:

Schwefel	0,94
Arsenik	73,53
Eisen	2,24
Nickel	14,06
Kobald	9,17
Kupfer	Spur.
	99,94

Zieht man das Eisen als Schwefeleisen, 1,76%, ab, so hat man

$\left.\begin{matrix}Fe\\Ni\\Co\end{matrix}\right\}$: As : 84 : 98, also mehr wie RAs. Merkwürdig ist der hohe Nickelgehalt, der das Mineral dem Weisnickelerz nähert.

(ibid. p. 278.)

4. *Uranit* kommt nach Genth im Siebengebirge als höchste Seltenheit in kleinen citrongelben quadratischen Blättchen in den Hornsteinen des Trachyts vor.

(ibid. p. 280.)

5. *Calcit von Sangerhausen.* Freiesleben entdeckte zu Obersdorf bei Sangerhausen im thonigen Boden Pseudomorphosen von Gay-Lussit, welche nach Kersten fast nur aus kohlensaurem Kalk (96,4% $\ddot{C}\dot{C}a$; 1,9 $\ddot{S}\dot{C}a$; 1,3 $\ddot{F}e$, $\ddot{A}l_2$, $\ddot{M}n_2$) bestehen.*) Diese Afterkrystalle kommen, nach Haidingers Mittheilungen,**) auch in der Kalksteinhöhle in der Tufna bei Hermanecz unweit Neusohl vor, und er fand sie, sonderbarer Weise in dem Schädel von Ursus spelaeus, welcher in jener Höhle ausgegraben worden war. Die Krystallindividuen waren $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Zoll lang. G. Rose***) theilt mit, dass dieselben Afterkrystalle in der Nähe von Tönningen in Schleswig bei dem Dorfe Kating im Mergel eingewachsen, 6—7 Fuss unter der Dammerde gefunden werden.

Die Krystalle von Sangerhausen****) haben die Länge von $\frac{1}{2}$ bis $1\frac{1}{2}$ Zoll; namentlich sind die wohlausgebildeten Zwillingskrystalle von bedeutenderer Grösse. Sie besitzen eine gelblichweisse Farbe, einen schwachen Fettglanz und zeigen gebogene, unebene und gestreifte Flächen, in welchen sich aber die ursprüngliche Form des Gay-Lussit leicht wieder erkennen lässt. Beim Zer-

*) Freiesleben, Magazin für die Oryctographie von Sachsen Heft VII, 18. 1836

**) Poggendorfs Annalen der Physik und Chemie Bd. LIII, 142.

***) Ibid.

****) Sie finden sich in dem Pölsfelder Stollnflügel des Gonnaer Stollens, in circa 65 Lr. Entfernung vom zweiten Lichtloch, in einem röthlichen oder blauen fetten Thon nesterweise eingelagert, kommen auch einzeln liegend in demselben vor, jedoch zeichnen sich einzelne Lagen durch ihren besonderen Reichthum aus, die durch zollstarke Lagen von verhärtetem, dem Letten des bunten Sandsteines ähnlichen Thone von der übrigen Masse getrennt sind. Nicht weit von diesem Punkte ist vor mehreren Jahren ein sehr grosser Stosszahn vom Mammuth gefunden.

brechen bemerkt man in der Mitte einen dunkeln Kern, welcher durch eine nicht so dichte Anhäufung von kleinen, schlecht ausgebildeten Kalkspathkrystallen gebildet wird; die Umgebung desselben ist dichter, heller und endet am Rande in einen feinen, weissen, thonig erscheinenden Ueberzug. Bei der Analyse wurden ganz ähnliche Resultate, wie sie Kersten fand, erhalten. Beim Erhitzen verlor die Substanz etwas Wasser, färbte sich grau, und entwickelte dann beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoff.

2,002 Grammen gaben 0,027 Gr. Wasser; die Masse hinterliess beim Auflösen 0,022 Gr. Rückstand; ferner wurden 0,023 Gr. Thonerde und Eisenoxyd niedergeschlagen, und durch Fällung mit oxalsaurem Ammoniak und Glühen des Niederschlages 1,919 Gr. kohlensaurer Kalk erhalten. Aus 1,121 Gr. eines andern Krystalls wurde 0,039 Gr. schwefelsaure Baryterde niedergeschlagen, welche 0,0134 Gr. Schwefelsäure entspricht. Darnach enthalten die Krystalle, ausser der Spur organischer Substanz, welche nicht weiter bestimmt werden konnte:

Kohlensaurer Kalk	94,37
Thonerde u. Eisenoxyd	1,15
Schwefelsaurer Kalk	2,02
Wasser	1,34
Rückstand	1,10
	99,98

Von Alkalien konnte keine Spur entdeckt werden.

Der rothe bis ins graue gehende Thon, in welchem die Krystalle eingelagert sind, umgiebt dieselben in kugeligen Conglomeraten. Derselbe bestand grösstentheils aus einem wasserhaltigen Thonerdesilicat, aus welchem verdünnte Salzsäure etwas Eisenoxyd und Thonerde auszog; ausserdem enthielt er etwa 10 Procent kohlensauren Kalk und nur Spuren von Gyps. (Md.)

6. *Magnesit aus Griechenland* zerlegte Brunner und fand denselben zusammengesetzt aus:

Talkerde	51,026
Kohlensäure	49,492
Thonerde } Eisenoxyd }	Spur.
	100,518

Von Wasser enthielt das Mineral keine Spur.

(Verhandl. der Schweizer Gesellschaft 1847.)

7. *Cimolit von Alexandrowsk* im Ekatherinoslawschen Gouvernement zerlegte Khretschatitzki und fand ihn zusammengesetzt aus:

			Berechnet.
Kieselsäure	63,530	3	63,86
Thonerde	23,706	1	23,69
Wasser	12,420	3	12,48

Die Formel ist also dafür $\ddot{A}l\ddot{S}i_3$, 3Aq. früher hatte Ilimoff eine Analyse desselben Minerals ausgeführt und $\ddot{A}l\ddot{S}i_3$, 1Aq gefunden, er glaubte indessen eine zu hohe Temperatur beim Trocknen angewendet zu haben, wodurch vielleicht 2 Aeq. Wasser ausgetrieben sein mochten.

(*Annuaire du Journ. des Mines de la Russie.* 1842. *St. Petersburg* 1845. 386.)

8. *Wolkonskoit* von Okhansk hat Ilimoff analysirt und darin gefunden:

Kieselerde	30,06
Chromoxyd	31,24
Eisenoxyd	9,39
Thonerde	3,09
Kalkerde	1,90
Talkerde	6,50
Bleioxyd	0,16
Wasser	12,40
	100,74.

Die Vergleichung mit den Analysen von Kersten und Berthier zeigt, dass das Mineral ein Gemenge von schwankender Zusammensetzung ist. (ibid. p. 366.)

9. *Quecksilber in Tyrol.* Herr Weidenbusch hat in dem Laboratorium von H. Rose ein derbes Fahlerz mit der Etiquette: „Aus Schwaz in Tyrol" analysirt, und darin 15,5% Quecksilber gefunden. Das Fahlerz ist mit Quarz und Kupferkies gemengt; es giebt ein schwarzes Pulver, hat ein spec. Gew. von 5,1075 und giebt schon im Kolben erhitzt etwas metallisches Quecksilber, nebst einem geringen braunrothen Sublimat. Wenn man es mit kohlensaurem Natron mengt, und das Gemenge erhitzt, so erhält man mehr metallisches Quecksilber. Es enthält ausserdem die Bestandtheile des Fahlerzes, Zink, Eisen, Kupfer, Antimon, Schwefel, so wie eine Spur von Arsenik und Silber. Diese Bestandtheile sind im Erze in dem Verhältniss enthalten, wie man sie auch in den andern Fahlerzen fin-

det. Das Schwefelquecksilber muss darin als HgS angenommen werden, obgleich der Umstand, dass bei der blossen Erhitzung des Erzes metallisches Quecksilber entweicht, auf die Gegenwart von Hg_2S schliessen lässt.

(Monatsbericht der Berliner Acad. 317.)

XII.

Die Verbindungen der Schwefelsäure mit Wasser.

Von

A. Bineau.

(Ann. d. Chim. et de Phys. XXIV, 337.)

Es haben sich mehrere Chemiker mit der Bestimmung des specifischen Gewichtes der Schwefelsäure, bei verschiedener Verdünnung beschäftigt. Bei Vergleichung ihrer Resultate bemerkt man aber bedeutende Abweichungen. Die wissenschaftliche und gewerbliche Bedeutung der Schwefelsäure erfordert, dass eine neue Prüfung die Richtigkeit der Angaben feststelle. Es knüpfte sich aber auch ein anderes Interesse an diese Arbeit. Ure machte nämlich die Beobachtung, dass die Condensation, welche beim Mischen der Schwefelsäure mit Wasser stattfindet, bei den Verhältnissen, bei welchen das Säuretrihydrat entsteht, ihr Maximum erreicht habe. Das Säuretrihydrat muss als eine Verbindung von Wasser mit dem ersten Hydrat der Säure und nicht als aus Wasser und wasserfreier Säure bestehend, betrachtet werden. Ich erwähne nur die Resultate meiner Versuche.

Um die zu untersuchenden Flüssigkeiten darzustellen, wendete ich destillirte, vollkommen von Stickstoffverbindungen und von Arsenik freie Schwefelsäure an. Die Synthesis diente mir nur zur Kenntniss der erwähnten Zusammensetzung der gebildeten Producte. Um genau die Zusammensetzung der Flüssig-

keiten, deren specifisches Gewicht ich bestimmen wollte, zu erfahren, hielt ich mich nur an die Analyse. Die atmosphärische Feuchtigkeit wird von wenig verdünnter Schwefelsäure zu heftig absorbirt, als dass sich nicht die Zusammensetzung während der Operation verändern sollte. Die angewendete analytische Methode bestand darin, vorsichtig ein bekanntes Gewicht von Schwefelsäure auf vollkommen trocknes, reines, kohlensaures Natron einwirken zu lassen, wobei ich stets eine zur ungefähren Neutralisation nothwendige Menge des Salzes anwendete. Nachdem durch längere Zeit fortgesetztes Sieden die Kohlensäure ausgetrieben worden war, wurde die geringe Menge von Säure oder von Alkali, die im Ueberschuss zurück geblieben war, mittelst verdünnter titrirter Flüssigkeiten ermittelt.

Bei den anzuführenden Dichtigkeiten wurde der Einfluss der Luft berücksichtigt. Für die Beziehung der Aequivalente des trocknen kohlensauren Natrons und der concentrirten Schwefelsäure, nahm ich die Zahl 1,0816 $= \frac{662,5}{612,5}$ oder $\frac{53}{49}$ an, nachdem ich zuvor bestimmt hatte, dass die Quantität Chlorwasserstoffsäure, welche 662,5 Th. des kohlensauren Natrons sättigt, 1350 Th. Silber fällt.

Ich führe nun die durch directen Versuch gefundenen und die interpolirten Zahlen an. Die ersteren sind mit einem Sternchen bezeichnet.

Säureprocente.	Dichtigkeit bei 0°.	Säureprocente.	Dichtigkeit bei 0°
0	1,000	* 73,3	1,6675
* 3,86	1,028	74	1,676
5	1,035	* 74,2	1,6775
* 7,1	1,051	* 74,7	1,685
10	1,073	75	1,688
* 11,7	1,086	75,5	1,6935
15	1,112	76	1,700
* 17,5	1,131	77	1,712
20	1,151	78	1,724
* 21,4	1,162	* 78,4	1,729
25	1,193	79	1,736
30	1,232	80	1,748
* 32,2	1,250	* 80,2	1,750
35	1,274	81	1,759
40	1,317	82	1,770
* 42,2	1,336	83	1,781
45	1,362	84	1,791
* 48,9	1,399	* 84,1	1,792
50	1,410	85	1,800
55	1,460	86	1,808
* 56,4	1,475	86,6	1,813
60	1,514	87	1,816
* 63,4	1,553	88	1,823
65	1,570	* 88,4	1,828
66	1,581	89	1,830
67	1,593	90	1,836
* 67,6	1,600	91	1,841
68	1,605	92	1,845
* 68,2	1,608	93	1,848
69	1,617	* 93,5	1,8495
70	1,628	94	1,850
* 70,3	1,632	* 94,5	1,851
71	1,640	95	1,852
* 71,3	1,643	96	1,853
* 71,7	1,648	* 97,0	1,8545
72	1,652	98	1,855
* 72,9	1,663	* 98,5	1,856
* 73	1,664	99	1,8564
* 73,1	1,666	100	1,857

XIII.

Ueber den Ammongehalt der atmosphärischen Luft.

Von

R. Fresenius.

Dem Gehalt der atmosphärischen Luft an Ammon wird bekanntlich eine bedeutende Rolle bei der Pflanzenernährung zu

geschrieben. Es ist somit von Wichtigkeit, die Frage entschieden zu sehen, wie viel Ammon denn eigentlich in der Luft enthalten sei. — Wenngleich es nun auch auf den ersten Blick einleuchtet, dass der fragliche Ammongehalt von den mannigfaltigsten Umständen abhängig und somit wechselnd sein müsse, so muss es doch möglich sein, auch hier eine Mittelzahl festzustellen, die einigermassen geeignet ist, bei etwaigen Berechnungen als Anhaltepunct zu dienen.

Alle früheren den Ammongehalt der Luft betreffende Angaben (so die von *Scheele, Saussure, Collard de Martigny, Faraday, Zimmermann & Brandes, Chevallier, Liebig**) sind nur qualitative, d. h. sie beweisen nur die Gegenwart des Ammons in der Luft. Versuche zu directen quantitativen Bestimmungen sind bis jetzt nur zwei bekannt geworden und zwar folgende:

*A. Gräger,***) Apotheker in Mühlhausen, liess an wirklichen Regentagen, (14, 15, 16 und 17 Mai 1845) 36 Kubikfuss = 1,112 Kubikmeter Luft bei $744^{mm}97$ und 10,5°C. durch Salzsäure streichen, verdampfte die saure Flüssigkeit mit Platinchlorid im Wasserbad und wog den mit ätherhaltigem Weingeist gewaschenen Platinsalmiak. Derselbe betrug 0,006 Grm. und entspricht somit 0,0007 Grm. Ammon (NH_4O). Da nun 1,112 Kubikmeter Luft, auf 0° und 760^{mm} reducirt, betragen 1,06 Kubikmeter und diese wiegen 1377 Grm., so enthalten 1000000 Gewichtstheile Luft 0,508 Ammon = 0,323 Ammoniak (NH_3) = 0,938 NH_4O. CO_2.

Schon im Jahresbericht der Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. III, 55. S. 209 wird an dem *Gräger*'schen Versuche mit Recht gerügt, dass die Reagentien nicht für sich auf Ammongehalt geprüft worden seien und hinzugefügt, dass somit die von *Gräger* gefundenen Zahlen kein Vertrauen verdienten.

G. Kemp bestimmte den Ammongehalt in Luft, welche 300 Fuss über dem irländischen Meere aufgefangen wurde und zwar, indem er sie mittelst eines Aspirators durch Sublimatlösung zog. Nach beendigtem Versuch kochte er die Sublimatlösung,

---

*) Vergl. *Gmelin* Handb. 4. Auflage I, 822.
**) Archiv der Pharm. XLIV, S. 35.

und berechnete aus dem abfiltrirten und gewogenen Niederschlag, dem er die Formel des beim Kochen des weissen Präcipitats mit Wasser entstehenden Körpers, HgCl + 2HgO + HgAd, beigelegt, den Gehalt an Ammoniak. Ohne hier auf eine Kritik dieser neu in Vorschlag gebrachten Ammoniakbestimmungsmethode einzugehen, führe ich nur an, dass *Kemp* am letzten Juni und ersten Juli bei heiterem Wetter aus 24840 Kubikzoll Luft 1,8 Milligramm Ammoniak erhalten zu haben angiebt. Da nun ein englischer Kubikzoll = 16,38CC. und somit 24840 Kubikzoll = 406879CC. sind und da diese, unter der Annahme, dass die Temperatur 18°C. und der Barometerstand 0,745^{mm} gewesen, reducirt auf 0° und 760^{mm} 376274CC. betragen und somit 489,156 Grm. wiegen, so enthalten 1000000 Gewichtstheile Luft 3,68 Theile Ammoniak gleich 5,61 Ammon, gleich 10,37 NH_4O, CO_2.

Kemp fand also den Ammongehalt 11mal grösser als *Gräger* und dieser fand ihn aller Wahrscheinlichkeit nach schon zu hoch, indem er den fast nie gänzlich fehlenden Ammongehalt der Reagentien unberücksichtigt liess.

Um die in Betreff dieses Punctes herrschende Ungewissheit zu beseitigen, hatte ich mir vorgenommen, Durchschnittsbestimmungen in den verschiedenen Jahreszeiten und zwar sowohl von der Nacht- als Tagluft zu machen. Zu diesem Zwecke liess ich mir 2 gleichgrosse Aspiratoren anfertigen, von 10000 CC. Inhalt. Jeder ist mit einer bis auf den Boden gehenden Trichterröhre, einem Abflusshahn und 2 Hähnen im oberen Boden versehen. Die Apparate wurden beim Gebrauch so aufgestellt, dass das aus dem einen ausfliessende Wasser in die Trichterröhre des andern tropfte. Jeden Abend und jeden Morgen wurde die die Luft ansaugende festgemachte Röhre mit dem gefüllten Aspirator in Verbindung gebracht. Auf jedem Aspirator war ein aus 2 mit sehr verdünnter Salzsäure gefüllten Kölbchen und den nöthigen Verbindungsröhren bestehender Apparat bleibend befestigt. Auf diese Art strich stets die Tagluft durch den Salzsäureapparat des einen, die Nachtluft durch den des anderen Apparates. Die Menge des ausgetröpfelten Wassers wurde an einer communicirenden Röhre abgelesen. — Die Luft wurde eingesaugt durch eine Röhre, die durch ein Dachfenster meines Hauses, welches ganz am Ende der Stadt Wiesbaden auf einer

Anhöhe frei gelegen ist, einige Fuss ins Freie ragte und vorn in der Weise bedeckt war, dass der Regen die Oeffnung nicht benetzen konnte. Zwischen der Saugröhre und dem Aspirator befand sich ein weiteres mit Baumwolle locker angefülltes Rohr.

Ich unterbrach den Versuch, nachdem er während des Augusts und Septembers 1848, im Ganzen 40 Tage im Gange gewesen war.

Von diesen 40 Tagen waren 17 heiter, 13 trübe, an 10 regnete es, von den 40 Nächten waren 14 heiter, 18 trübe, in 8 regnete es. Die durch den Apparat gestrichene Tagluft betrug im Ganzen im August 218650, im September 126600 CC. zusammen 345250 CC., die Nachtluft betrug im August 217050, im September 127200, im Ganzen 344250 CC.

Die angewendete Salzsäure bestand aus 1 Theil reiner Salzsäure von 1,12 spec. Gew. und 20 Theilen Wasser. Sie wurde in grösserem Masstabe verdünnt und in gut verschlossener Flasche aufbewahrt. — Jedes Kölbchen enthielt 50 Grm. dieser verdünnten Säure, so dass also auf die Tagluft 100 Grm. und eben so viel auf die Nachtluft kamen.

Nach beendigtem Versuch wurde jede Portion Salzsäure in einer Porcellanschale mit 4 Grm. verdünnter Platinchloridlösung versetzt. Zum Ausspülen der Gefässe wurden je 96 Grm. destillirtes Wasser verwendet. — Der Inhalt der Schalen wurde im Wasserbad in einem besonderen Zimmer und bei grösster Reinlichkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand mit einer Mischung von 2 Vol. starkem Alkohol und 1 Vol. Aether übergossen, die ungelösst bleibende, sehr geringe Menge Platinsalmiak auf kleinen bei 100° getrockneten und wiederholt gewogenen Filtern vom feinsten schwedischen Filtrirpapier gesammelt und mit genanntem Aetherweingeist ausgewaschen; im Ganzen wurde von demselben verbraucht je 26 Grm. — Zu gleicher Zeit wurden 100 Grm. der aufbewahrten verdünnten Salzsäure mit 4 Grm. desselben verdünnten Platinchlorids unter Zusatz von 96 Grm. des nämlichen destillirten Wassers ganz wie oben abgedampft und vollkommen ebenso und mit derselben Menge des nämlichen Aetherweingeistes behandelt. Auch hier zeigte sich eine Spur Platinsalmiak, der wie oben behandelt wurde.

Da es sich bei wiederholten Wägungen der bei 100° getrockneten Filter herausstellte, dass wegen des wechselnden

Feuchtigkeitszustandes der Luft, der verminderten Temperatur etc. ein Wägen der in Platintiegeln eingeschlossenen Filter bis auf $\frac{1}{10}$ Milligramm unmöglich war, so wurden dieselben einzeln und mit der grössten Vorsicht in einem kleinen Platintiegel langsam verkohlt, dann eingeäschert und das bleibende Platin gewogen. Jede Wägung wurde nochmals, nach wiederholtem Glühen, vorgenommen. Die Rückstände, auf Chlorkalium geprüft, zeigten sich vollkommen frei davon, Kaliumplatinchlorid war demnach dem Platinsalmiak nicht beigemischt.

Weiter sei erwähnt, dass 0,2487 Grm. desselben bei 100° getrockneten Filtrirpapiers 0,0011 Asche hinterliessen.

Erhalten wurden folgende Zahlen:

a) Salzsäure, Platinchlorid und Wasser allein lieferten

Platin und Asche	0,00270
Das Filter wog 0,2004 Grm. und entsprach demnach Asche	0,00088
bleibt Platin	0,00182

b) Von der Tagluft wurde erhalten:

Platin und Asche	0,00270
Das Filter wog 0,1451 Grm. und entsprach somit Asche	0,00064
bleibt Platin	0,00206

c) Von der Nachtluft wurde erhalten:

Platin und Asche	0,00290
Das Filter wog 0,1532 Grm. und entsprach also Asche	0,00067
bleibt Platin	0,00223

Zieht man nun die in a) erhaltene Quantität Platin von b) und c) ab so erhält man:

für b) 0,00205 — 0,00182 = 0,00024 Grm.
„ c) 0,00223 — 0,00182 = 0,00041 „

Erstere Menge entspricht 0,000063, letztere 0,000108 Ammon.

Die Quantität Luft, von welcher erstere herrührte, beträgt 345250 CC. Da dieselbe durchschnittlich zu 18° C. und 745mm angenommen werden kann, so beträgt sie, reducirt auf 0° und 760mm, 317500 CC. im Gewichte von 412,464 Grm., demnach enthalten 1000000 Gewichtstheile der genannten Tagluft 0,153 Theile Ammon, gleich 0,098 Ammoniak, gleich 0,283 Theile NH_4O, CO_2.

Reducirt man die 334250CC Nachtluft von 12° C. auf 0° und 760mm, so erhält man 323291 CC., im Gewicht von 420,278 Grm., demnach enthalten 1000000 Gewichtstheile der besagten Nachtluft 0,257 Theile Ammon, = 0,169 Ammoniak, = 0,474 NH_4O, CO_2.

Zur Vergleichung der Resultate mit den von *Gräger* und *Kemp* erhaltenen, stelle ich hier alle zusammen.

1000000 Gewichtstheile Luft:

		Ammoniak.	*Ammon.*	*kohls. Ammon.*
enthalten nach	*Gräger*	0,333	0,508	0,938
„ „	*Kemp*	3,680	5,610	10,370
„ „ Fr.	Tagluft	0,098	0,153	0,283
„ „ Fr.	Nachtluft	0,169	0,257	0,474
„ „	Fr. im Mittel	0,133	0,205	0,379

Die gefundenen Mengen verhalten sich demnach, Quantität der Tagluft = 1

Fresenius.			*Gräger.*		*Kemp.*
Tagluft.		Nachtluft.			
1	:	1,7	:	3,4	: 37,5

Ich bin gewiss weit davon entfernt, meinen Resultaten grosses Gewicht beilegen zu wollen, obgleich ich die grösste Sorgfalt bei allen Operationen anwendete und durch eine vortreffliche Wage unterstützt war, denn die Quantitäten des erhaltenen Platins waren allzu gering. Trotzdem glaubte ich aus den mitgetheilten Ergebnissen folgende Schlüsse ziehen zu können.

1) Die bisherigen Bestimmungen ergaben den Ammongehalt der Luft zu hoch, denn so grosse Unterschiede, wie sie vorliesen, können nicht wohl in der wechselnden Zusammensetzung der Luft (vorausgesetzt, dass sie nicht durch örtliche Einflüsse mit Ammon in bedeutenderem Masse beladen wird) ihren Grund haben, und um mehr als 0,00005 Grm. habe ich mich beim Wägen etc. keinesfalls geirrt.

2) Um den Ammongehalt der Luft genau zu ermitteln, müssen viel grössere Luftmengen angewerdet werden, als dies bisher geschehen, etwa 12000 bis 15000 Liter, damit doch wenigstens 10 Milligramm Platin erhalten werden.

3) Einstweilen und bis Untersuchungen in grösserem Massstabe ausgeführt worden sind, können meine Resultate als annähernde Angaben dienen.

Sollte es sich bestätigen, dass die Nachtluft reicher an Am-

mon ist, als die Tagluft, so liesse sich dies sowohl aus dem Ernährungsprocess der Pflanzen, wie auch daraus erklären, dass das vorhandene Ammon mit dem während der Nacht und vorzugsweise gegen Morgen sich niederschlagenden Thau theilweise aus der Atmosphäre entfernt wird.

Nimmt man mit *Marchand* das Gewicht der Atmosphäre zu 5,263623,000000,000000 Kilogr. an, geht man von der Voraussetzung aus, dass sie überall gleich zusammengesetzt ist und legt man die von mir erhaltene Mittelzahl zu Grunde, so findet man als Ammongehalt der Atmosphäre: 4079042 Kilogramme.

XIV.

Zusammensetzung des Wassers des mittelländischen Meeres an den französischen Küsten.

Von

J. Usiglio.

C. R. XXVII, 429.

Das analysirte Wasser war auf der Westseite des Meeres geschöpft, am Fusse des Berges Saint-Clair, etwa 4000 Meter vom Hafen von Cette entfernt, gegenüber der Fabrik chemischer Producte von Vittercy. Vorläufige Versuche hatten mich belehrt dass die Zusammensetzung des Meerwassers an der Küste bis auf eine grosse Entfernung schwankend ist. Im Juni zeigte das Wasser auf offener See geschöpft 3°,5 am Baumé'schen Araeometer, das Wasser, welches 500 Meter von den Küsten geschöpft war, zeigte 4° — 4°,5 *).

---

*) Diess widerspricht der Angabe Forchhammer's, nach dem der Salzgehalt des Meerwassers stets nach den Küsten hin bemerkbar abnehme, selbst wenn sie nur kleinen Inseln angehören.

Forchhammer in Berzelius Jahresbericht XXVI, 391. Die-

Die Resultate der Analysen des Wassers in dieser, oder selbst in noch viel grösserer Entfernung geschöpft, sind immer sehr abweichend von einander, nur wenn man das Wasser sehr entfernt von dem Ufer nimmt, werden sie übereinstimmend.

Bei der Analyse wurden zwei Proben angewendet; die eine war genommen 3000 die andere 5000 Mèt. von der Küste; beide wurden des Nachts und in 1 Mèt. Tiefe geschöpft. Ihre Dichtigkeit war dieselbe; bei 21° C. betrug sie, das Wasser bei 21° C. gleich 1 gesetzt, 1,0258. 100 Th. liessen bis zur Trockne verdunstet 3,581 Th. feste Bestandtheile zurück, in denen etwas freie Magnesia enthalten war.

Berechnet man für den Sauerstoffgehalt dieser Magnesia die aequivalente Menge Chlor, so erhält man als festen Rückstand 3,765.

Die Analyse des Wassers wurde auf zwei verschiedene Arten angestellt; einmal wurde das Gewicht der Niederschläge bestimmt, welche durch die verschiedenen Reagentien hervor gebracht wurden, und dann wurde dieselbe mit titrirten Flüssigkei-

---

selbe Beobachtung hat auch John Davy gemacht, welcher auf der Rückreise von Guiana im Monat Juni 1847 Bestimmungen über das sp. Gewicht des Seewassers gemacht hat. Nur Versuch 6 und 7 zeigten eine Ausnahme.

No. 1 ist gesammelt unmittelbar an der Küste von George Town, wo sich der Demerara ins Meer ergiesst.

Versuch.	Entf. v. d. Küste. engl. M.	Sp. Gew.
1.	0	1,00360
2.	¼	1,00991
3.	11	1,02100
4.	19	1,02360
5.	27	1,02495
6.	35	1,02360
7.	43	1,02495
8.	51	1,02580
9.	80	1,02660

An dem letzten Orte hatte das Wasser bereits die blaue Farbe des Oceans; die Dichtigkeit ist nahe der des Wassers aus dem westindischen Meere. Die höchste Dichtigkeit des letztern ist nämlich zu 1,0270 gefunden. Diess Wasser war in der trocknen Zeit bei Antigoa gesammelt. Das niedrigste Gewicht war bei Barbadoes nach langem Regen gefunden 1,0260. *(Edinb. new phil. Jour. XLIV, 43.)*

ten ausgeführt. Beide Methoden gaben ganz übereinstimmende Resultate.

Nur der kohlensaure Kalk und das Eisenoxyd wurden nach der Verdampfung gewogen.

Das Chlor und das Brom wurden durch salpetersaures Silberoxyd zusammen niedergeschlagen, der Niederschlag wurde mit Zink und Schwefelsäure behandelt, und aus dem Gewicht des Silbers die Menge des Chlor- und Bromsilbers bestimmt; das reducirte Silber wurde in Chlorsilber verwandelt, und somit die Menge des Broms controllirt.

Die Magnesia wurde als phosphorsaures Salz auf die gewöhnliche Weise bestimmt; der Kalk wurde als oxalsaurer Kalk niedergeschlagen, der durch Glühen in kohlensaures Salz verwandelt wurde. Die sehr kleine darin enthaltene Quantität machte die grösste Sorgfalt bei der Bestimmung nöthig.

Die Bestimmung des Kali's wird durch die kleine Menge, welche darin enthalten, und die grosse Menge des Chlornatriums mit der es gemischt ist, sehr schwierig.

Die Bestimmung wurde auf die Weise ausgeführt, dass das Chlorplatinkalium, welches fast immer mit Kochsalz gemischt ist, durch Hitze zersetzt und mit Wasser ausgezogen wurde; der wässrige Auszug wurde mit Chlorplatin noch einmal gefällt, wodurch das Kaliumsalz rein erhalten wurde.

Die Bestimmung des kohlensauren Kalks durch Kochen des Wassers ist ungenau; wenn man das Wasser im Dampfbade eintrocknet, so bemerkt man, dass sich noch nicht aller kohlensaurer Kalk abgeschieden hat, selbst wenn die Hälfte des Wassers verjagt worden ist; diese Niederschläge von schwefelsaurem Kalk, welche sich davon absetzen, werfen immer noch kohlensauren Kalk mit nieder; bei einer Dichtigkeit von 17° B. wird der schwefelsaure Kalk der sich ferner absetzt, rein.

Die Menge des Natrons wurde durch die Differenz der anderen bestimmten Bestandtheile und des gefundenen Rückstandes festgestellt. Vergebens wurde Jod aufgesucht, jedoch fand man durch directe Versuche, dass die Gegenwart von Brom sehr hinderlich ist, bei dem Aufsuchen des Jods.

Nimmt man die Gruppirung der Elemente so an, wie sie sich durch freiwillige Verdampfung abscheiden, so findet man die Zusammensetzung des Meerwassers folgendermassen:

Namen der Salze.	Elemente.	In 100 Gramm Meerwasser.		In einem Liter.
		Grm.		Grm.
Eisenoxyd	—	—	0,0003	0,003
Kohlensaurer Kalk	Kohlensäure	0,0050	0,0114	0,017
	Kalk	0,0064		
Schwefelsaurer Kalk	Schwefelsäure	0,0798	0,1357	1,392
	Kalk	0,0559		
Schwefelsaure Magnesia	Schwefelsäure	0,1635	0,2477	2,541
	Magnesia	0,0842		
Chlormagnesium	Chlor	0,2374	0,3219	3,302
	Magnesium	0,0842		
Chlorkalium	Chlor	0,0240	0,0505	0,518
	Kalium	0,0265		
Bromnatrium	Brom	0,0432	0,0556	0,570
	Natrium	0,0124		
Chlornatrium	Chlor	1,7854	2,9424	30,182
	Natrium	1,1570		
			3,7655	38,625
Wasser			96,2345	987,175
			100.	1025,8.

Bemerkungen.	
Schwefelsaurer Kalk.	Grm.
Mit 2 Aequiv. Wasser	0,1716
Auf 1 Liter Wasser	1,76.
Schwefelsaure Magnesia.	
Mit 7 Aequiv. Wasser	0,5051
Auf 1 Liter Wasser	5,181.
Chlormagnesium.	
Entsprechende Chlorwasserstoffsäure	0,2441
Magnesia	0,1381
Auf 1 Liter Chlorwasserstoffsäure	2,504
Auf 1 Liter Magnesia	1,406.
Chlorkalium.	
Entsprechende Menge Kali	0,032
Auf 1 Liter	0,328.
Brom- und Chlornatrium.	
Denen entsprechendes Natron	1,577
Auf 1 Liter	16,177.

XV.

Meerwasser aus verschiedenen Tiefen

analysirte Jackson in Boston. 1. ist das Wasser, welches am 4. März 1839 unter 63° 18′ S. Breite 55° W. Länge 100 Faden tief geschöpft war. Temp. am Meeresspiegel 31° F., in der Tiefe 30° F. Sp. G. bei 60° F. 1,026.

2. Tiefe von 450 Faden 17° 54′ S. B. 112° 53′ W. L. 29. Juli 1839. Temp. am Meerespiegel 74° F. in der Tiefe 44° 5 Sp. G. 1,0275.

Das Volumen von 1000 Grm. destillirten Wassers enthielt in Granen:

	1.	2.
Feste Bestandth.	36,00	37,90

Darin sind enthalten gewesen:

*) Chlor	20,73	20,40
Schwefelsäure	1,29	2,43
Kohlensäure	1,29	0,68
Phosphorsäure	0,06	0,09
Natron	10,12	10,76
Magnesia	1,64	2,48
Kalk	0,83	1,06
Eisenoxyd	Spur	Spur

Sillim. am. Journ. V, 47.

*) Vergl. Journ. XLV, 235.

XVI.

Ueber das flüssige Stickstoffoxyd.

Von

J. Dumas.

Compt. rend. XXVII, 463.

Herr Natterer in Wien hat eine Druckpumpe construirt, durch welche man die Gase liquidificiren und mit Leichtigkeit tropfbar flüssige Kohlensäure und Stickstoffoxydul sich verschaf-

ten kann. Ich hatte mir ein solches Instrument verschafft, und es namentlich zur Darstellung des tropfbaren Stickstoffoxyduls angewendet; ich erkannte bald, dass bei dem Gebrauche eine Anzahl von Vorsichtsmassregeln beachtet werden müssten, welche, wenn sie einmal befolgt werden, erlaubten mit Schelligkeit und Sicherheit zu operiren, ebenso das flüssige Stickstoffoxyd in grössern Massen mit grosser Oekonomie darzustellen.

Da diese Flüssigkeit das Mittel darbietet eine ganz ausserordentliche Kälte hervorzubringen, und sie zugleich eine sehr bedeutende Beweglichkeit besitzt, so will ich kurz meine Erfahrungen über dieselbe anführen.

Was das Hauptstück des Apparats, das Gasreservoir betrifft, so hat meiner Meinung nach dasselbe, wie es in Wien angefertigt worden ist, nicht hinreichende Resistenz; ich habe es daher mit einem schmiedeeisernen Ueberzuge versehen, welcher 800 Atmosphären Druck aushalten kann; ausserdem habe ich das Reservoir fortwährend mit Eis umgeben, den Körper der Pumpe mit Wasser umspülen lassen und den Stempel der Pumpe fortwährend mit kaltem Wasser benetzt.

Man vermeidet hierdurch jede Veränderung des Leders, des Pistons und der Ventile durch die bei der Compression entstehende Wärme, oder durch die Oxydation mittelst des Gases.

Mit dieser Vorsicht kann man in 2 Stunden 200 Liter Gas in das Rohr einfüllen, wovon der zwanzigste Theil hinreicht, um einen Druck von 30 Atmosphären auszuüben, so dass die Condensation beginnt. Der Rest des Gases wird verflüssigt; 100 Liter geben ungefähr 200 Grm. Flüssigkeit. Der Versuch stimmt hiermit sehr nahe überein.

Will man ein gutes Resultat haben, so muss das Gas so trocken und rein als möglich sein. Ich stelle es, wie gewöhnlich aus salpetersaurem Ammoniak dar, und lasse es nach vorhergegangenem Trocknen in Behälter von undurchdringlichem Zeuge treten, aus denen es in die Druckpumpe geht. Ein Kilogramm salpetersauren Ammoniaks genügt. Einmal condensirt kann das flüssige Gas wenigstens ein bis zwei Tage in dem Rohre rein aufbewahrt werden; nach längerer Zeit leidet das Ventil ein wenig. Oeffnet man den Hahn des Reservoirs, so entweicht das Gas; anfangs gefriert es zum Theil, sodann fliesst es als Flüssigkeit aus.

Die feste Substanz gleicht in Masse dem Schnee; sie schmilzt auf der Hand, verflüchtigt sich sehr schnell, und lässt die Stelle lebhaft verbrannt zurück. Der flüssige Theil, die bei weitem grössere Menge, von der man auf einmal mit Leichtigkeit 40 —50 Grammen erhalten kann, kann in einem Glase aufgefangen werden und erhält sich eine halbe Stunde und länger an der freien Luft. Um die Flüssigkeit mit Bequemlichkeit beobachten zu können, fing ich sie in Glasröhren auf, welche in Gefässe gestellt waren, auf deren Boden sich Bimsstein mit Schwefelsäure befeuchtet befand. Auf diese Weise bleiben die Röhren vollkommen durchsichtig.

Das flüssige Stickstoffoxydul ist farblos, sehr beweglich und vollkommen durchsichtig. Jeder Tropfen der auf die Haut fällt, bringt eine lebhafte Verbrennung hervor. Das Gas welches sich ununterbrochen durch ein langsames Kochen daraus entwickelt, besitzt alle Eigenschaften des Stickstoffoxyduls. Metalle bringen, wenn sie in die Flüssigkeit fallen, das zischende Geräusch des glühenden Eisens im Wasser hervor.

Quecksilber bringt dasselbe Zischen hervor, gefriert augenblicklich, und bildet dann eine harte, brüchige, weisse Masse die ganz das Ansehen des Silbers hat. Kalium schwimmt auf der Flüssigkeit ohne die geringste Veränderung zu erleiden; ebenso Kohle, Schwefel, Phosphor und Jod.

Entzündete Kohle schwimmt auf der Flüssigkeit und brennt oft bis zum völligen Verschwinden, sets mit einem sehr lebhaften Glanz. Gewöhnliche Schwefelsäure und concentrirte Salpetersäure gefrieren auf der Stelle, wenn sie mit der Flüssigkeit gemischt werden. Aether und Alkohol mischen sich jedoch ohne zu gefrieren. Wasser gefriert augenblicklich, bedingt aber ein so heftiges Verdampfen der Flüssigkeit, dass eine wirkliche Explosion entsteht, die gefahrvoll sein würde, wenn man nur einige Grammen davon auf einmal eingiessen wollte.

XVII.

Sauerstoff als Arzneimittel.

Herr de Smyttère theilt beim Herannahen der Cholera mit, dass er bereits im Jahre 1832 zu Ende der Cholera-Epidemie in Paris die Sauerstoffinspirationen mit Glück angewendet habe. In dem Kältestadium bringe die reine oder gemischte Sauerstoffeinathmung eine neue Belebung hervor, so dass der gefahrvolle Zustand vorübergehe. Herr de Smyttère empfiehlt überhaupt diese Inspirationen in verschiedenen Fällen der Dispnoe, des Asthma, der Asphyxie; eben so bei Cyanosen und grosser Blutleere nach starken Blutverlusten, indem er der Meinung ist, diese Fälle würden durch die Unfähigkeit des Blutes sich vollkommen zu arterialisiren hervorgebracht. (C. R. XXVII, 393.)

Dagegen führt Herr Foy seine Erfahrungen an, welche er mit demselben Mittel in Polen bei der Cholera-Epidemie 1831 gemacht hat, und die entschieden von nicht günstigem Erfolge waren. (ibid. 427.)

Eben so berichtet Herr Martin Saint-Ange, dass er im März 1832 mit Sauerstoff im gasförmigen und flüssigen (wohl von Wasser absorbirten?) Zustande ohne günstigen Erfolg operirt habe. Indessen glaubte er, dass der Unterschied in der Erfahrung darin begründet sei, dass der Eine dieselbe zu Anfang, der Andere sie zu Ende der Epidemie gemacht habe. Die günstigeren Erfolge des Herrn de Smyttère, meint Herr Martin Saint-Ange, müssten jedenfalls von den Aerzten nicht übersehen werden (ibid. 453). Zugleich erinnert er an die glücklichen Versuche, welche er auf Anregung des Hrn. Ampère mit demselben mit der Fluorwasserstoffsäure angestellt hatte, die sie auf die einzelnen Körpertheile der Cholerakranken applicirten. Die Erfahrungen hierüber sind in einer kleinen Schrift zusammengestellt: *Note sur un moyen de guérison employé avec succès dans les cas les plus graves de choléra-morbus, et pendant la période algide par M. M. Ampère et Martin Saint-Ange.*

Herr Hutin spricht sich gleichfalls gegen die günstigen Erfolge aus, welche die Anwendung des Sauerstoffs haben sollten: „Im Jahre 1835 war ich Chirurgien en chef im Hospital zu Bona,

als diese furchtbare Krankheit dort wüthete. Auf die Empfehlung eines medicinischen Journals wendete ich das Sauerstoffgas auf den Knabensälen unseres Lazareths an; dasselbe leistete eben so viel und eben so wenig als die andern Mittel.

(ibid. 522.)

XVIII.

Ueber die Löslichkeit des Fluorcalciums in Wasser bei 15°.

Von

Georg Wilson.

(Report of the British Association 1846. 38.)

Der Verf. stellte seine Versuche mit krystallisirtem, natürlichem Flussspath an, der vorher im gepulverten Zustande mit destillirtem Wasser und Königswasser, zur Entfernung der Metalloxyde, Kalksalze u. s. w. behandelt worden war. Die bei 100° vorgenommene Auflösung wurde einige Tage lang in wohl verschlossenen Flaschen bei einer Temperatur von 15° erhalten, wobei sich der bei dieser Temperatur nicht lösliche Flussspath absetzte, die Lösung wurde durchfiltrirt und von derselben eine gemessene Menge, in einer Platinschaale im Wasserbade zur Trockne verdampft. Es wurden auf diese Weise vierundzwanzig Pinten (die Pinte = 7000 Gran) der Lösung dargestellt. Zu sechs Versuchen wurde je eine Pinte, zu vier anderen Versuchen je drei Pinten und zu dem letzten Versuche sechs Pinten abgedampft.

Die Resultate waren folgende:

Versuch	I.	Eine	Pinte	Lösung	gab	Rückstand	0,27	Gran;
„	II.	„	„	„	„	„	0,28	„
„	III.	„	„	„	„	„	0,28	„
„	IV.	„	„	„	„	„	0,24	„
„	V.	„	„	„	„	„	0,27	„
„	VI.	„	„	„	„	„	0,25	„

Im Mittel 0,265 Grn. auf die Pinte.

Versuch VII. Drei Pinten Lösung gaben Rückstand 0,79 = 0,263
„ VIII. „ „ „ „ „ 0,78 = 0,260
„ IX. „ „ „ „ „ 0,78 = 0,260
„ X. „ „ „ „ „ 0,77 = 0,257
auf eine Pinte.

Im Mittel 0,260 Grn. auf die Pinte.

„ XI. Sechs Pinten Lösung gaben Rückstand 1,62 = 0,27 auf eine Pinte.

Vier und zwanzig Pinten destillirtes Wasser lösten demnach 6,330 Gran Flussspath; Wasser von 15° löst also $\frac{1}{26545}$ seines Gewichtes Fluorcalcium auf. Die Löslichkeit dieser bis jetzt für unlöslich gehaltenen Verbindung ist deshalb nicht unbedeutend.

In heissem Wasser ist der Flussspath weit löslicher und scheidet sich beim Erkalten aus der Lösung ab. Dieses Verhalten des Flussspathes erklärt das Auftreten desselben in den Pflanzen und Thieren, so wie in den Mineralquellen.

XIX.

Ueber die Gegenwart des Kupfers in dem menschlichen Blute.

Von

Deschamps.

Compt. rend. XXVII, 389.

Nachdem ich die verschiedenen Methoden untersucht hatte, welche vorgeschlagen worden sind, um die metallischen Substanzen in dem Blute u. s. w. aufzufinden, bin ich bei der Anwendung folgenden Verfahrens stehen geblieben.

Die Säuren und das Wasser, welche ich anwendete, enthielten keine Spur einer metallischen Substanz. Die Chlorwasserstoffsäure war eigens zu diesem Zwecke bereitet worden; zuweilen wurde Salpetersäure allein angewendet. Die Filter, welche aus chemischem Papiere gemacht waren, enthielten kein Kupfer, sie wurden vorher noch mit concentrirter Salpetersäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt war, gewaschen. Die

Schalen, Tiegel, Glasstäbe, Flaschen, Trichter, Gläser, wurden sämmtlich vor der Anwendung mit Königswasser gewaschen, mit kalter und zuweilen kochender Salpetersäure.

Das Blut, welches angewendet wurde, wog 162, 200, 300, 315, 380, 472 Grammen; es wurde vorsichtig zur Trockne eingedampft in einer Porcellanschale, und in einem Porcellantiegel verbrannt.

Die Asche wurde mit Königswasser oder Salpetersäure aufgelöst; die Flüssigkeit wurde abgedampft, um den Ueberschuss der Säure grösstentheils zu verjagen. Der mit Wasser vermischte Rückstand wurde in eine Flasche filtrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser vermischt, und 18 Stunden sich selbst überlassen. Die Flüssigkeit wurde vom Niederschlage abfiltrirt, dieser mit Schwefelwasserstoff haltendem Wasser ausgewaschen, das Filtrum wurde in eine kleine Porcellanschale gelegt, mit einigen Tropfen Salpetersäure oder Königswasser befeuchtet, sich selbst überlassen, oder gelinde erhitzt, bis der Niederchlag die Farbe des Schwefels angenommen hatte. Das Filtrat wurde verdampft, der Rückstand geglüht und mit zwei Tropfen Salpetersäure oder Königswasser behandelt; die Lösung zeigte alle Eigenschaften einer Kupferlösung: Ammoniak färbte sie blau, Kaliumeisencyanür färbte sie rosenroth oder fällte sie rothbraun, und endlich schlug sie auf metallischem Eisen Kupfer nieder.

Die Pflanzen entziehen dem Boden das Kupfer, welches darin enthalten ist; die Pflanzenfresser nehmen es aus den Pflanzen auf, und die Menschen erhalten das Metall aus den Pflanzen und Thieren, die ihnen zur Nahrung dienen.

XX.

Notizen.

1. *Die Anwendung des Chloroforms* beschränkt sich in diesem Augenblick nicht mehr auf die Medizin; man hat dasselbe auch bereits in der Mechanik benutzt. Eben so wie man die Schiessbaumwolle als bewegendes Mittel in Dampfmaschinen zu

benutzen versuchte, so hat Charles Beslay in Paris eine Chloroformdampfmaschine aufgestellt, mit welcher Lafont gelungene Versuche angestellt hat. Die zweicylindrige Maschine war zu 20 Pferdekraft gebaut; durch den Prony'schen Zaum wurde nachgewiesen, dass, während die Maschine mit Wasserdampf in dem einen Cylinder mit 9,45 Pferdekraft wirkte, sie in dem andern mit Chloroformdampf mit 14,8 Pferdekraft arbeitete. Das Liter Chloroform soll im Grossen dargestellt 50 Centimen (etwa 4 Silbergroschen) zu stehen kommen.

(Moniteur industriel. 1848, No. 1275. Polyt. Centralbl. 1848, No. 21.)

2. *Frisch gefällte Thonerde* wird, wie Phillips bemerkte, wenn sie einige Zeit unter Wasser aufbewahrt wird, schwer löslich in Säuren. Bereits nach zwei Tagen tritt diese Erscheinung ein, welche nicht mit einem Krystallinischwerden der gefällten Substanz verbunden ist. Die gleiche Eigenschaft war bereits früher von Wittstein bei frisch gefälltem Eisenoxydhydrat wahrgenommen worden. Wird diess einige Zeit unter Wasser aufbewahrt, so verliert es seine Löslichkeit in Essigsäure.

(Chem. Gaz. 1848, 350.)

3. *Zucker in der Leber.* Cl. Bernard und Ch. Barreswil legten der Akademie der Wissenschaften zu Paris eine kleine Quantität Alkohol vor, welchen sie durch Gährung des Zuckers erhalten hatten, den sie aus dem *Gewebe der Leber* abgeschieden hatten.

Es war ihnen nicht geglückt, die Zuckerlösung so rein von fremden Bestandtheilen, Salzen u. s. w. herzustellen, dass sie den Zucker hätten durch Krystallisation abscheiden können. Durch vielfache Versuche haben sie sich überzeugt, dass der Zucker (Traubenzucker) in grosser Menge in dem Gewebe der Leber auftritt, sich jedoch in keinem andern Organe normal findet. Der Zucker fehlte selbst dann nicht, wenn die Thiere allein mit Fleisch ernährt worden waren. *(Compt. rend. XXVII, 514.)*

4. *Eisenvitriol gegen die Kartoffelkrankheit.* Hr. Bouquet schlägt eine Düngung mit Eisenvitriol als ein wirksames Mittel gegen die Kartoffelkrankheit vor. Er glaubt die Ursache derselben in dem Mangel des Bodens an unorganischen Bestandtheilen suchen zu müssen, die durch fortgesetzte Cultur demselben entzogen worden sind. Den Eisenvitriol wendet Herr

Bouquet an, indem er den frischen Dünger, wie er aus den Ställen gezogen ist, in Haufen aufschüttet, und mit dem Salze bestreut; in damit gedüngten Boden *gesäte* Kartoffeln wurden sämmtlich gesund, während solche, die in nicht gedüngten Boden gebracht worden waren, zum grossen Theil krank wurden. Es ist bekannt, dass man auf sorgfältig umgepflügten und gegypsten Wiesen stets gesunde Kartoffeln erhält; dass hingegen auf Terrains, die schon oft Kartoffeln erzeugt haben, diese häufig krank werden. Ist daran der Mangel an schwefelsaurem Kalke oder schwefelsauren Salzen überhaupt Schuld? Aus Boussingaults *Oeconomie rurale* geht hervor, dass die Kartoffeln, abgesehen von den Blättern, einem Hektare Land entziehen: 13,9 Kilogrm. Phosphorsäure, 8,8 Kilogrm. Schwefelsäure, 3,3 Kilogrm. Chlor, 2,2 Kalk, 6,7 Magnesia, 6,5 Kali und Natron, 6,9 Kieselsäure, 18,6 Eisenoxyd und Thonerde. Es giebt keine Ernte, welche mehr Eisenoxyd und Schwefelsäure aus dem Boden fortnähme. (ibid. 512.)

5. *Darstellung von Goldschwamm.* C. T. Jackson trennt Gold aus Legirungen und Erzen auf folgende Weise, die er zugleich benutzt, um das Gold als Schwamm darzustellen: das Gold und Silber wird durch Königswasser geschieden; die kupferhaltige Goldlösung durch Eindampfen vom Ueberschuss der Säure befreit, die Lösung wird mit Oxalsäure und darauf mit kohlensaurem Kali versetzt, wodurch das Gold als Goldoxydkali aufgelöst wird. Ein grosser Ueberschuss von Oxalsäure wird jetzt hinzugefügt und das Ganze zum Sieden rasch erhitzt. Das Gold fällt als gelber Schwamm nieder, der sehr leicht durch Zusammenpressen zu einer festen Masse vereinigt und weiter verarbeitet werden kann. *(Sillim. amer. Journ. 2 Ser. Vol. VI, 187.)*

6. *Die Zusammensetzung des buttersauren Kupferoxydes*, welches isomorph dem essigsauren Kupferoxyde ist, hat Lies untersucht. Die Buttersäure ist, in Gerhardt's Sinne, der Essigsäure homolog $C_4H_3O_3 + X_4H_4 = C_4H_7O_3$ Buttersäure. Der Wassergehalt des buttersauren Kupferoxyds war nicht genau ermittelt, daher Lies die Zusammensetzung näher bestimmte. Er fand sie zu $C_8H_7CuO_4 + HO$, ähnlich der des essigsauren Salzes $C_4H_3CuO_4 + HO$.

Es wäre diess das erste Beispiel des Isomorphismus homologer Verbindungen. *(Compt. rend. XXVII, 321.)*

7. *Zersetzungen durch glühenden Wasserdampf.* R. Tilghmann hat Versuche angestellt, nach denen der glühende Wasserdampf, über Chlorbaryum, Chlornatrium und Chlorcalcium geleitet, diese Verbindungen leicht zersetzt, indem die Oxyde oder ihre Hydrate und Chlorwasserstoffsäure gebildet werden. Auch die schwefelsauren alkalischen Erden werden leicht auf diese Weise zerlegt, am schnellsten die schwefelsaure Magnesia. Bei starker Weissglühhitze wurde selbst aus basisch-phosphorsaurem Kalke die Säure langsam ausgetrieben. Schwefelsaures Kali und Natron, so wie Chlorkalium und Chlornatrium wurden sehr viel leichter zerlegt, wenn sie mit Kalkerde oder Talkerde, namentlich mit Thonerde gemischt waren. Alaun zersetzt sich leicht, und eben so gelang es, Feldspath bis zu einem gewissen Grade aufzuschliessen. (Chem. Gaz. 1848, 181.)

8. *Die Unterscheidung des Eisenoxyduls von Eisenoxyd* in Mineralien, die sich nicht mit Salzsäure aufschliessen lassen ist ziemlich schwierig. Chapmann führt dieselbe mit dem Löthrohre folgendermassen aus: Man löst in Borax ein wenig Kupferoxyd auf, so dass man eine blasse Perle bekommt; sodann bringt man die zu prüfende Substanz hinein und giebt kurze Zeit Reductionsfeuer. War Eisenoxydul vorhanden, so wird das Kupferoxyd reducirt, und man bekommt rothe Streifen von Kupferoxydul. Diese können sich aber auch bilden, wenn man zu anhaltend Reductionsfeuer auf die Perle einwirken lässt, ohne dass Eisenoxydul zugegen gewesen; daher ist es gut, eine zweite Perle mit Kupferoxyd deutlich blau zu färben, doch so, dass sie nach dem Erkalten noch durchsichtig bleibt. Dann setzt man die Probe als feines Pulver hinzu, und erhitzt so lange im Oxydationsfeuer, bis sie gelöst ist. Ist nur Eisenoxyd zugegen, so wird die Probe nach dem Erkalten blaugrün; war Oxydul zugegen so hat sie nach dem Erkalten deutlich rothe Flecken. Kieselsäure hindert die Reaction nicht. Hedenbergit, Lievrit, die dunkeln Hornblenden geben sehr entschiedene Reaction auf Eisenoxydul. (Chem. Gaz. 1848, 106.)

Chapmann hat auf diese Weise auch den Achmit untersucht, in welchem Stromeyer und Berzelius nur Eisenoxyd annahmen, wogegen v. Kobell, da er der Pyroxengruppe nahe steht, Oxydul annahm, wofür auch seine dunkele Farbe spricht. Chapmann fand, dass der Achmit auch nicht die geringste

Spur von Kupferoxyd reducirte, und somit nicht mehr Eisenoxydul enthalte. Chem. Gaz. 274. Zu demselben Resultat, dass der Achmit *nur* Eisenoxyd enthält, ist Rammelsberg durch die Forchhammersche analytische Methode gleichfalls gelangt. (2. Supplem. zum Handwörterbuch, S. 6.)

9. *Einwirkung des Cyans auf das Jodoform.* Herr E. Saint-Evre liess Cyan in eine alkoholische Lösung des Jodoforms bis zur Sättigung streichen; die Flüssigkeit erhitzte sich und nahm eine immer dunkler werdende violette Färbung an. Nach einiger Zeit setzten sich goldgelbe, prismatische Krystalle ab, welche sich wie ein Weinblatt zusammengruppirten. Durch kalten, verdünnten Alkohol scheidet man dieselben in zwei Verbindungen, von denen die eine violett, die andere goldgelb erscheint. Die erstere ist cyanirtes Jodoform, und ist zusammengesetzt nach der Formel:

$$C_2H_2J_2, C_2N = C_4H_2J_2N;$$

sie enthält in runder Zahl 87% Jod, während das Jodoform 97% enthält. Die zweite Verbindung ist ärmer an Jod.

(Compt. rend. XXVII, 533.)

10. *Phosphorsäure in basaltischen Gesteinen.* Gegen Fownes, welcher die Behauptung aufgestellt hat, in allen Gesteinen feurigen Ursprungs Phosphorsäure angetroffen zu haben, hat Kersten Einwendungen gemacht. Deck hat indessen in dem Basalt von der „blauen Kuppe bei Eschwege" nicht weit vom Meissner, nahe der Stelle wo Kersten die Basaltproben sammelte, Apatit gefunden. In dem Hornblendefelsen von Arendal findet man gleichfalls häufig Apatit. (Chem. Gaz. 1848, 344.)

11. *Bestimmung der Phosphorsäure und ihr Vorkommen in Mergelarten* von Nesbit. Die von Fresenius vorgeschlagenen Methoden, Phosphorsäure in einer Eisen und Thonerde haltenden Lösung quantitativ zu bestimmen, hat Nesbit geprüft bei Gelegenheit der Untersuchung einiger Mergelarten der obern grünen Sandsteinformation. Die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, welche durch eine Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammoniak, aus der salzsauren Lösung gefällt wurde, welche Eisenoxyd, Thonerde, Weinsteinsäure enthielt, schloss häufig eine wechselnde Menge von Eisenoxyd und Thonerde ein, deren Quantität von der Concentration der Flüssigkeit und dem Gehalt an Weinsteinsäure abzuhängen schien. Durch

einen grossen Ueberschuss von Weinsäure und Ammoniak gelang es, den Niederschlag hellgelb zu erhalten. Ist der Niederschlag, der sich nach 24stündiger Ruhe abgesetzt hat nur flockig oder gelatinös anstatt krystallinisch, so pflegt er Thonerde oder Eisenoxyd zu enthalten. Im Falle man zweifelhaft über die Reinheit ist, muss der Niederschlag nochmals gelöst und unter Zusatz von Weinsteinsäure nochmals mit Ammoniak gefällt werden (diess zu thun, darf man niemals unterlassen. D. Red.)

Die zweite Methode, welche Fresenius vorgeschlagen hat, nach welcher die Lösung des phosphorsauren Eisenoxydes und der Thonerde in Chlorwasserstoffsäure gemischt wird mit Ammoniak unter Zusatz von Essigsäure und essigsaurem Natron im Ueberschuss und Kochen der Lösung, und nöthigenfalls Zusatz von Eisenchlorid, fand Herr Nesbit unanwendbar, wenn phosphorsaure Thonerde in der Lösung enthalten ist. Die ganze Menge der Phosphorsäure wird nach Fresenius in Verbindung mit Thonerde und Eisenoxyd durch Kochen jener Mischung niedergeschlagen; wird der Niederschlag in Salzsäure gelöst, und mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt, so soll die Phosphorsäure in Verbindung mit dem Ammoniak bleiben, und abfiltrirt werden können. Herr Nesbit fand, dass bei Gegenwart von Thonerde stets Phosphorsäure von dieser zurückgehalten wurde, welche nicht durch Ammoniak und Schwefelammonium abzuscheiden und in das Filtrat zu bringen war; daher diese Methode, bei Gegenwart von Thonerde nicht anwendbar ist. — In dem Mergel aber fand N. 2,31% Phosphorsäure.

(Quaterly Journ. of the Chem. Society. No. 1, 44.)

12. *Harn und Harnsteine von Schildkröten.* Lassaigne hat den Blasenstein eines *Testudo polyphemus,* in Florida einheimisch, analysirt. Derselbe hatte die Grösse eines Taubeneies, war innen und aussen grau, leicht zerbrechlich, und ohne concentrische Schichten. Bei der Analyse fand er:

Harnsäure	72,4
Ammoniak	13,0
Kalk	1,0
Lösliche Harnbestandth. und alkalische Salze	13,6
	100,0.

Dass Harnsäure einen wesentlichen Bestandtheil des Harns

der Schildkröten ausmacht, hat L. bereits vor 25 Jahren mit Boissel gefunden. *Journ. de Chim. med. IV, 480.* Vergl. Journ. XXXIV, 244.

Bei der Eröffnung der Harnblase einer ganz gesund scheinenden, getödteten Schildkröte, fand ich neben einer grossen Menge Harnsäure und Harnstoff namentlich eine ganz bedeutende Menge *Eiweiss*, welches in so grosser Quantität darin war, dass die Flüssigkeit beim Erhitzen zu einer festen Masse gestand. Die Nieren zeigten bei genauer Untersuchung keine Degeneration. Md.

13. *Diffusion durch Kork.* Dass der Kork eine Substanz ist, welche die Diffusion der Gase in hohem Masse zeigt, ist bekannt; ich beobachtete dieselbe auf eine ziemlich überraschende Weise. Um Phosphorwasserstoff gefahrlos aus einem geräumigen Kolben zu entwickeln, wurde derselbe mit einem Kork verschlossen, durch den zwei Glasröhren hindurchgingen, die eine, um reines Wasserstoff in den Kolben zu leiten, die andere, das Gas abzuführen. Als der Kolben, der Kalilauge und Phosphorstücke enthielt, mit Wasserstoff vollkommen gefüllt war, wurde die erste Röhre abgeschmolzen, und der Apparat stehen gelassen, während die Ableitungsröhre tief in Wasser eintauchte. Nach 14 Stunden explodirte das Gas im Apparat mit Heftigkeit. Es hatte sich offenbar durch den Kork Wasserstoff und Sauerstoff ausgetauscht, die im Kolben enthaltene Knallluft war durch ein Bläschen Phosphorwasserstoff, das sich bei der gewöhnlichen Temperatur gebildet hatte, entzündet worden. Ein zweiter, absichtlich auf dieselbe Weise angestellter Versuch hatte dasselbe Resultat. Md.

14. *Goldausbeute am Ural und in Sibirien 1846.* Der Gesammtbetrag der Goldausbeute, Kaiserliche und Privatwerke zusammen, am Ural und aus Sibirien betrug im Jahre 1846 1722746 Pud, im Jahre 1845 nur 1371,8 Pud. (Das Pud = 40 russ. Pfund = 35 berl. Pfund). Gewöhnlich steigt die Ausbeute jährlich um 30—40 Pud; von 1842—1843 stieg sie bisher auf's Höchste, nämlich um 324 Pud. Das Jahr 1846 übertraf aber das 1845 um 351.

(Bibl. univ. de Gen. VIII, 222.)

Wenn die Zeitungsnachrichten nicht übertrieben sind, so

cheint Californien indessen den Reichthum des Ural bei Weitem n übertreffen.

15. *Stärkegehalt mehrerer Pflanzen.* Krocker hat in ielen Pflanzen den Stärkegehalt auf indirectem Wege bestimmt Journ. XXXVIII, 489), indem er dieselbe in Zucker umwan- elte und diesen in Kohlensäure verwandelte; nach der bekannten Vill-Fresenius'schen Methode wurde die Menge derselben usgemittelt. J. Shier hat einige sehr stärkereiche Pflanzen urch Zerreiben und Aufsammeln der Stärke untersucht, und abei Quantitäten gefunden, die meist grösser sind, als die elche Harris angegeben hat.

(Pharmaceut. Journ. VI, 23.)

Dieser nahm 5 Pfund der zu untersuchenden Substanz in rbeit, schabte sie und wusch mit 2 Gallon Wasser. Die Stärke urde gesammelt, getrocknet und gewogen.

	Shier.		Harris.
Jatropha Loeflingii	26,92%	Stärke	17,28%
„ *Manihot* 1)	24,84%	„	13,91%
„ „ 2)	20,26%	„	
„ „ 3)	16,62%	„	
Dioscorea sativa	24,47%	„	
Maranta arundinacea	21,43%	„	6,72%
„ „	15,35%	„	
Dioscorea (Barbados Yam)	18,75%	„	
Dioscorea bulbifera		„	10,47%
Caladium sagittaefolium	17,05%	„	
„ „	15,35%	„	
Caladium esculentum		„	14,30%
Dioscorea aculeata	17,03%	„	
Musa paradisiaca	16,99%	„	13,83%
Batatus edulis	16,31%	„	10,47%
Dioscorea triphylla	16,07%	„	
„ „	15,63%	„	
„ „	14,83%	„	

(Pharmac. Journ. and Transact. VII, 590.)

XXI.

Preisaufgabe der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien.

Seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts kennt man die Wärme in einem Zustande, in welchem man sie *strahlende* Wärme nennt. Diese pflanzt sich, wenn sie einen Körper verlassen hat, in geraden Linien mit einer Geschwindigkeit fort, die zwar noch nicht gemessen ist, aber wahrscheinlich von jener des Lichtes nicht stark abweicht, sie wärmt dabei die Körper, durch welche sie geht, *nicht*, und bringt auch an ihnen keine andere Wirkung hervor, wie man sie sonst der Wärme zuschreibt; sie erleidet aber beim Uebergange von einem Körper in einen anderen mannigfache Modificationen ihrer Richtung und Intensität.

Ausserdem kennt man aber seit undenklichen Zeiten eine andere Art der Fortpflanzung der Wärme, in welcher wir sie *geleitete* Wärme nennen. Diese geht nur von einem materiellen Theilchen in ein daran grenzendes über, und bringt in den Körpern die sonst der Wärme eigenthümlichen Wirkungen, nämlich Ausdehnung, Temperatur-Erhöhung, Schmelzung, Verflüchtigung und überhaupt Aenderungen in der Anordnung der Theilchen hervor.

Die Gesetze der Fortpflanzung der strahlenden Wärme sind besonders seit den schönen Untersuchungen von Melloni und Forbes völlig aufgeklärt, und man ist im Stande, diese Fortpflanzung zum Gegenstande der Berechnung zu machen. Nicht so verhält es sich aber mit der Fortpflanzung der geleiteten Wärme. Man hat zwar auch diese der Rechnung zu unterwerfen versucht, und Fourier und Poisson haben dieser Aufgabe die reichen Schätze ihres mathematischen Genies zugewendet, allein die Grundlagen dieser Rechnungen können nicht als vollkommen gerechtfertiget angesehen werden, und unsere Kenntnisse

über den inneren Verlauf bei dieser Art der Wärmefortpflanzung haben dadurch nicht an Klarheit gewonnen. Man setzte voraus, die Wärmemenge, welche in einer bestimmten Zeit von einem materiellen Theilchen zum anderen übergeht, werde bestimmt durch eine von der Natur dieser Theilchen abhängige Grösse, die man innere Leitungsfähigkeit für die Wärme nennt, und sei überdiess der Temperatur-Differenz der in Wechselwirkung befindlichen Theilchen proportionirt. Die Leitungsfähigkeit erscheint aber als eine ganz isolirt stehende, mit keiner anderen Eigenschaft der Materie in Verbindung zu bringende Grösse, und die Proportionalität der abgehenden Wärmemenge mit der Temperatur-Differenz der benachbarten materiellen Theilchen kann, seit den Versuchen von Dulong und Petit, nicht als der Wahrheit völlig gemäss angesehen werden.

Die grosse Aehnlichkeit, ja man könnte sagen Uebereinstimmung zwischen der Fortpflanzung des Lichtes und der strahlenden Wärme deutet darauf hin, dass der innere Verlauf für beide Agentien auf derselben Basis beruhe. Da man nun sowohl durch die qualitativen als quantitativen Beziehungen der Lichtphänomene genöthiget wird, das Licht als das Resultat von Schwingungen einer feinen Materie zu betrachten, so wird man gleichsam gezwungen, auch die Natur der strahlenden Wärme in ähnlichen Schwingungen zu suchen. So klar nun aber auch im Sinne dieser Annahme der Hergang bei der Fortpflanzung der strahlenden Wärme ist, so wenig ist man im Stande, dieselbe Annahme auf die geleitete Wärme anzuwenden, und man hat bis jetzt über die Bedeutung der Begriffe von Leitungsfähigkeit, latente Wärme, Wärme-Capacität, und über die Fortpflanzung selbst nach dem Sinne jener Hypothese nur unbestimmte Vermuthungen, keineswegs aber völlig klare Vorstellungen. Es ist daher sehr wünschenswerth, dass dieser Gegenstand näher aufgeklärt werde. Die kaiserliche Akademie der Wissenschaften ist der Ansicht, dass die Frage, wie die Bewegung und überhaupt die Erscheinungen der Wärme im Innern der Körper zu erklären seien, zu denjenigen gehöre, welche nach dem gegenwärtigen Zustande der Physik als spruchreif betrachtet werden dürfen, deren baldige Lösung daher viel Wahrscheinlichkeit für sich hat. Durch diese Ansicht und durch den Wunsch, die Lösung genannter

Frage zu beschleunigen, findet sich die Akademie bewogen, dieselbe zum Gegenstand einer Preis-Aufgabe zu machen, welche sie folgendermassen ausspricht:

„Es sind die Erscheinungen der geleiteten Wärme auf eine mit der Erfahrung übereinstimmende Weise aus zulässigen Grundsätzen zu erklären.“

„Von einer genügenden Bearbeitung dieser Aufgabe erwartet die Akademie, dass durch Versuche und Rechnung nachgewiesen werde, auf welchem Hergange die Fortpflanzung der Wärme im Innern der Körper beruht, nach welchen Gesetzen sie vor sich geht, und, so fern diese Gesetze mit der thermischen Vibrations-Hypothese in Einklang zu bringen sind, welchen Sinn die Ausdrücke freie und gebundene Wärme, Wärme-Capacität etc. im Geiste dieser Hypothese haben.“

„Für die Abhandlung, welche als die genügendste befunden wird, ist der Preis von *Tausend Gulden Conventions-Münze* bestimmt, welcher in der feierlichen Sitzung am 30. Mai 1850 zuerkannt wird.“

„Die um den Preis werbenden Abhandlungen sind spätestens bis Ende December 1849 der Akademie zu übergeben.“

Zur Verständigung der Preiswerber folgen hier die auf die Preisschriften sich beziehenden Paragraphe der Geschäftsordnung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften.

§. 28. Abhandlungen, welche der Akademie vorgelegt werden, können in jeder in der österreichischen Monarchie einheimischen oder in lateinischer Sprache verfasst sein, und werden in jener Sprache gedruckt, in welcher sie geschrieben sind.

§. 39. Von den vier Preisen, welche die Akademie jährlich auszuschreiben hat, werden zwei von der einen und zwei von der anderen Classe in Antrag gebracht.

§. 40. Die um einen Preis werbenden Abhandlungen sind, wie allgemein üblich, mit einem Wahlspruche zu versehen, welcher zugleich einem den Namen des Verfassers enthaltenden versie-

gelten Umschlage als Aufschrift dient. Die Namen der preiswürdig befundenen Verfasser werden in der feierlichen Sitzung am 30. Mai von dem Präsidenten der Akademie nach öffentlicher Entsiegelung der Umschläge bekannt gemacht. Die übrigen Umschläge werden uneröffnet verbrannt, die Abhandlungen aber zurückbehalten.

§. 41. Theilung eines Preises unter mehrere Bewerber findet nicht Statt.

§. 42. Jede gekrönte Preisschrift bleibt Eigenthum ihres Verfassers. Wünscht es derselbe, so wird die Schrift von der Akademie als abgesondertes Werk in Druck gelegt. In diesem Falle erhält der Verfasser fünfzig Exemplare, und verzichtet auf das Eigenthumsrecht.

§. 43. Die wirklichen Mitglieder der Akademie dürfen an der Bewerbung um die von ihr ausgeschriebenen Preise nicht theilnehmen.

In Folge besonderen Beschlusses behält sich die kaiserliche Akademie vor, um den Preis werbende Schriften, welche sie zwar nicht zu krönen vermag, jedoch als der Berücksichtigung würdige wissenschaftliche Leistungen anerkennt, nach Uebereinkunft mit dem Verfasser zu honoriren und in Druck zu legen.

Literatur.

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, von Liebig, Poggendorff und Wöhler. Redigirt von H. Kolbe. 3. Bandes 2. Lieferung. (In der Reihe die 15. Lieferung.) Braunschweig, bei F. Vieweg & Sohn. (Enthält: *Fluor-Galvanoplastik.*)

J. Dumas Handbuch der angewandten Chemie. A. d. Französ. v. Dr. L. A. Buchner jun. 40. Lieferung. (Bogen 41—50 des 8. und letzten Bandes.) Nürnberg, bei J. L. Schrag.

Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff u. Wöhler. Redigirt von H. Kolbe. 3. Bandes 3. Lieferung. (Gammarharz-Gewicht.) Braunschweig, bei F. Vieweg & Sohn. 1848.

Untersuchungen über einige Ursachen der Säftebewegung im thierischen Organismus von J. Liebig. Braunschweig, bei F. Vieweg & Sohn. 8. 93 S.

Ueber die besonders gedeihliche Nährkraft der Kartoffelbranntwein-Schlempe als Viehfutter und eine davon abgeleitete besondere Fütterungsart der Kartoffeln etc. Von Fr. Ferd. Fischer, techn. Chemiker. Leipzig, in Commission bei J. Klinkhardt. 1848. 8. 38 S.

Die chemisch-technischen Mittheilungen der Jahre 1846—1848, ihrem wesentlichen Inhalte nach systematisch zusammengestellt von Dr. C. Elsner. Lehrer am K. Gewerbe-Institut zu Berlin. Berlin 1849. Verlag von Jul. Springer. 8. 164 S.

XXII.

Ueber die Function der rothen Blutkörperchen und den Process der Arterialisation.

Von

H. Owen Rees. M. D.

(Gelesen in der *Royal Society* 3. Juni 1847. Philos. Magaz. XXXIII, 28.)

Obgleich wir seit langer Zeit wissen, dass die Berührung mit dem Sauerstoff erforderlich ist, um die Umwandlung des venösen Blutes in arterielles hervorzubringen, so sind wir doch noch nicht im Besitz einer mathematischen Sicherheit, durch welche die Art der Umwandlung genügend erklärt werden könnte.

Die Versuche, welche Dr. Stevens vor einigen Jahren veröffentlichte, beweisen, dass eine andere Ursache als die Oxydation hinreichend sei, um eine helle, arterielle Färbung in dem venösen Blute hervorzubringen, und es ist jetzt allgemein angenommen, dass in Uebereinstimmung mit jenen Versuchen, die neutralen Salze die Fähigkeit besitzen, selbst bei Ausschluss der Luft, jene Reaction hervor zu bringen.

Trotz der Aehnlichkeit der Wirkungen, welche durch beide Reagentien hervorgebracht werden, schien es doch zweifelhaft, dass ein Zusammenhang zwischen zwei scheinbar so verschiedenen Ursachen statt fände.

Die Sauerstoffabsorption war bekannt als nothwendig zur Erhaltung des thierischen Lebens; es schien daher, dass die neutralen Salze als Stoffe zu betrachten seien, welche eine zum Leben unerlässliche Wirkung mehr nachahmten, als dass sie selbst diese hervorbrächten.

Die Versuche, welche ich beschreiben werde, sind, wie ich glaube, hinreichend, um zu beweisen, dass die beiden angedeuteten Ursachen mit einander verwandt sind, denn die Wirkung des Sauerstoffs ist, wie sich zeigen wird, nur die entferntere Ursache der Erscheinung, die der neutralen Salze hingegen die unmittelbare; sie bringen während des Respirationsprocesses die rothe Färbung des arteriellen Blutes hervor.

Als ich vor einigen Monaten mit venösem Blute experimentirte, fiel mir ein eigenthümlicher Knoblauchgeruch auf, welcher sich entwickelt, wenn die Blutkörperchen durch die plötzliche Vermischung mit Wasser aufplatzten.

Da bekanntlich phosphorhaltiges Fett im Blute enthalten ist, so beschloss ich zu untersuchen, welches die Bedingungen seiner Gegenwart in demselben seien, und in welcher Beziehung dasselbe zum Respirationsprocess stehe. Man konnte sich leicht vorstellen, dass die Einwirkung der atmosphärischen Luft auf das venöse Blut bei einer Temperatur von 36,7° C. eine völlige Verbrennung des ganzen Phosphorgehalts herbei führen müsste, um so mehr, da bei der Respiration das Blut auf eine so enorm grosse Oberfläche vertheilt ist; überdiess musste jenes Element, aufgelöst in Fett, mit diesem Lösungsmittel zusammen verbrannt werden und dabei drei Verbindungen liefern, welche Bestandtheile z. Th. der Secretion, z. Th. des thierischen Organismus sind, nämlich Kohlensäure, Wasser und Phosphorsäure.

Da Kohlensäure und Wasser durch die Lungen ausgeschieden werden, und wie bekannt, die Menge des absorbirten Sauerstoffs grösser ist, als die in der ausgehauchten Kohlensäure enthaltene, so beschloss ich meine Theorie durch neue Versuche zu prüfen.

Wenn nun während der Respiration phosphorhaltige Fette der venösen Blutkörperchen sich oxydiren, so muss die gebildete Phosphorsäure in dem Blute zurückgehalten werden, da sie nicht ausgeathmet wird. Die Blutkörperchen schwimmen in einer alkalischen Flüssigkeit, welche nun alkalische Phosphate haltend in das arterielle Blut übergeht.

Während daher die venösen Blutkörperchen phosphorhaltiges Fett in Menge enthalten, so muss das Serum des Venenblutes weit weniger alkalische Phosphate einschliessen, als das des arteriellen Blutes.

Der Charakter des Venenblutes würde also sein:

1. Blutkörperchen, phosphorhaltendes Fett enthaltend;
2. Blutserum, ermangelnd der alkalischen Phosphate;

Der Character des arteriellen Bluts würde sein:

1. Blutkörperchen, frei von phoshorhaltigem Fett;
2. Blutserum, eine grosse Menge alkalischen Phosphates haltend.

Es mussten daher diese von einander getrennten Substanzen zum Beweise meiner Ansichten untersucht werden.

Da das Serum alle alkalischen Salze enthält, so diente es zur Untersuchung auf diese; der Blutkuchen hingegen zu dem auf die Fette.

Erster Versuch. Eine Quantität Venenblut wurde aus der *Vena jugularis externa* eines Hundes und darauf Arterienblut aus der *Carotide* desselben Thieres genommen. Die beiden Blutarten liess man gerinnen; das abgesonderte Serum wurde bei beiden zur Trockne verdampft und im Platintiegel eingeäschert. Der Rückstand, welcher nicht ganz frei von Kohle war, wurde mit destillirtem Wasser ausgezogen, und die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Verdünnte Salpetersäure wurde zum trocknen Rückstande hinzugefügt, wodurch bei beiden lebhaftes Aufbrausen entstand. Die saure Lösung wurde gelinde erwärmt und auf den Phosphorsäure-Gehalt geprüft.

Hinzugefügtes salpetersaures Silberoxyd brachte einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber hervor. Als hierdurch keine Fällung mehr entstand, liess man den Niederschlag sich absetzen.

Die überstehende klare Flüssigkeit wurde abgegossen und mit kaustischem Ammoniak neutralisirt. Bei der aus dem arteriellen Blute erhaltenen Flüssigkeit wurde hierdurch ein gelber Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd erhalten, während sich dasselbe aus dem venösen Blute nicht bildet, obwohl bei beiden Fällen auf dieselbe Art verfahren war.

Zweiter Versuch. Es wurde einer ätherisirten Katze aus der Jugularvene Blut entzogen; die Hälfte des Bluts bei Seite gesetzt, die andere Hälfte durch Ausgiessen auf mehrere Schalen arterialisirt. Das Serum beider Blutmengen wurde für sich behandelt. Beide enthielten kohlensaure Alkalien, indessen nur das der Luft ausgesetzte Blut, phosphorsaure Salze.

Dritter Versuch. Blut wurde einem an der Epilepsie leidenden Manne aus der *Vena mediana cephalica* entzogen. Er hatte eine halbe Stunde zuvor gespeist, und das Blutserum ward durch Chylus beim Gerinnen milchig. Ich erhielt aus diesem Serum mit Sicherheit phosphorsaure Alkalien. In der Asche war eine grosse Menge kohlensaurer Alkalien vorhanden. Der Blutkuchen wurde mit Aether ausgezogen, und die aufgelösten Fette eingeäschert. Der Rückstand besass eine sehr stark saure Reaction. Die Fette, welche aus dem Serum mittelst Aether ausgezogen waren, gaben bei der Einäscherung eine alkalische Asche.

Vierter Versuch. Blut wurde einem Manne, der an den Augen litt, aus der Temporal-Arterie entzogen. Es war hochroth arteriell, und bildete bei der Gerinnung keine Speckhaut. Bei der Untersuchung zeigte das Serum des Bluts keine alkalischen Carbonate, wohl aber alkalische Phosphate in grosser Menge. Die aus dem Blutkuchen mit Aether ausgezogenen Fette lieferten eine alkalische Asche. Eben so gaben die aus dem Serum ausgezogenen Fette eine alkalisch reagirende Asche.

Fünfter Versuch. Einer spanischen Dogge wurde Blut aus der Jugularvene entzogen. Die Hälfte desselben wurde unmittelbar darauf in eine Flasche verkorkt; durch die andere Hälfte wurde mittelst einer Glasröhre mit einem gewöhnlichen Blasebalg Luft geleitet, und es dadurch arterialisirt. Das Serum des letztern gab deutliche Mengen von alkalischen Phosphaten, und keine alkalischen Carbonate, das des eingeschlossenen Bluts gab keine alkalischen Phosphate, wohl aber deutliche Mengen von kohlensauren Alkalien in der Asche.

Sechster Versuch. Blut aus der Jugularvene desselben Hundes wurde zur Hälfte, sogleich mit der gleichen Menge rectificirten Aethers geschüttelt; die Mischung wurde 24 Stunden sich selbst überlassen, und der obenaufschimmende Aether abgegossen. Das darunter befindliche Blut wurde der Einwirkung eines starken Luftstroms ausgesetzt. Es fand hierbei keine Farbenerhöhung statt, nachdem der Aether alles Fett ausgezogen hatte.

Siebenter Versuch. Nachdem das Blutserum von der andern Hälfte des vorigen Aderlasses abgegossen worden war, zertheilte man den Blutkuchen in eine trockne Schale, destillirtes

Wasser wurde hinzugefügt und durch Auflösung der Blutkörperchen eine rothe Flüssigkeit erhalten. Diese wurde durch Fliesspapier filtrirt, und die klare Lösung in ein Gefäss mit metallischem Zink gebracht*). Das Metall fällt den Farbstoff nach wenigen Stunden, so dass eine farblose Flüssigkeit zurückbleibt, und ein Niederschlag von Hämatosin und Zinkoxyd sich absetzt. Dieser wurde gesammelt und mit Aether digerirt. Die ätherische Lösung wurde verdampft und ein Rückstand von beträchtlicher Menge von Fett erhalten.

Achter Versuch. Einem starken Pudel wurde Venenblut aus der *Jugularis externa* entzogen, und sodann aus der *Carotis* Arterienblut. Beide Blutarten zeigten im Serum Chylus. Ebenso enthielt die Asche des Serums von beiden, alkalische Carbonate, das venöse Blut zeigte jedoch grössere Mengen davon als das arterielle. Das Entgegengesetzte fand bei den alkalischen Phosphaten statt.

Die Fettarten des arteriellen Blutkuchens gaben eine alkalische Asche, die des venösen Blutkuchens eine sauer reagirende.

In den Versuchen über das Blutserum, welche ich so eben beschrieben habe, bediente ich mich sehr kleiner Quantitäten der Flüssigkeit, da mein Hauptzweck war, den Unterschied in den Mengen der alkalischen Phosphate im venösen und arteriellen Blute nachzuweisen, so wendete ich stets eine grössere Quantität venösen Bluts an, um in diesen vergleichenden Versuchen meine Theorie, welche in dem arteriellen Blute eine grössere Menge desselben voraussetzte, um so strenger zu beweisen, und um die alkalischen Phosphate, wenn sie im venösen Serum enthalten sein sollten, um so sicherer aufzufinden. Sollte man mit grösseren Mengen von Blutserum operiren, als ich es that, so mögen vielleicht alkalische Phosphate darin aufgefunden werden können; ich konnte bei den Mengen, die ich anwendete, nichts

*) Um die hierdurch entstehende Fällung hervorzubringen, ist es nöthig, dass die Flüssigkeit sehr verdünnt sei und eine grosse Menge Zink angewendet werde, denn sonst bedeckt sich das Metall mit dem Niederschlage, der dadurch die Wirkung des Metalls verhindert. Ein Stückchen Platina mit dem Zink in Berührung gebracht, befördert die Reaction bedeutend.

davon entdecken, indem ich nur 25—40 Grane (1,6—2,4 Grammen benutzte.)

Die eben angeführten Resultate scheinen die Richtigkeit der vorerwähnten Theorie zu beweisen. Nicht allein enthält das Serum des arteriellen Bluts mehr alkalische Phosphate, als das des venösen, sondern man ist auch im Stande, durch künstliches Arterialisiren desselben den Phosphor aus den Blutkörperchen zu entfernen durch Bildung von Phosphorsäure, welche sich mit den Alkalien des Serums vereinigt.

Die Fettarten der venösen Blutkörperchen enthalten Phosphor, und geben daher eine sauer reagirende Asche. Vergl. Exper. 3.

Die Fettarten der arteriellen Blutkörperchen gaben eine alkalische Asche (Versuch 4). Die Fettarten der Blutkörperchen sind in Verbindung mit dem färbenden Stoffe, und aller Wahrscheinlichkeit nach, wesentlich mit demselben vereinigt. (Versuch 7). Diess beweisst noch mehr die innige chemische Verbindung der beiden Substanzen, insofern die Verbindung des Zinks mit dem Hämatosin Fett an den Aether abtrat.

Der sechste Versuch scheint zu beweisen, dass wenn das phosphorhaltige Fett aus dem Venenblut entfernt ist, diess dadurch die Fähigkeit verliert, durch Einwirkung des Sauerstoffs arterialisirt zu werden; ich bin indessen nicht geneigt, diesem Versuch zu grosses Gewicht beizulegen, indem ich fand, dass der Aether die Eigenschaft besitzt, das Blut plötzlich zu zersetzen, und die Blutkörperchen vollkommen zu zerstören.

Der Wechsel der Farbe des Venenblutes, wenn dasselbe in die Lungen tritt, kann also auf folgende Weise erklärt werden:

Die Körperchen des Venenbluts enthalten in den Zellen in Verbindung mit Hämatosin phosphorhaltiges Fett. Indem das venöse Blut die Luftzellen erreicht, ist es der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs ausgesetzt; dieser verbindet sich mit dem phosphorhaltenden Fett, indem er Kohlensäure und Wasser bildet, welche entweichen, und Phosphorsäure, die sich mit dem Alkali des Blutserums vereinigt.

Das Blutserum bildet dreibasisch-phosphorsaures Natron damit, ein Salz von alkalischer Reaction; die Bildung desselben geschieht wahrscheinlich auf Kosten des Natron-Albuminats. Setzt man Phosphorsäure zu Blutserum hinzu in nicht hinreichender

Quantität, um die alkalische Reaction desselben zu neutralisiren, so tritt dadurch nicht unmittelbar eine deutliche Wirkung hervor.

Die Bildung des dreibasisch-phosphorsauren Alkalis aus der entsprechenden Proportion einer Verbindung dieses Alkalis mit Eiweis oder Milchsäure, ist vollkommen genügend, um die Farbenveränderung des venösen Bluts in die des arteriellen zu erklären, indem dieses basische Salz die Fähigkeit, die Blutfarbe zu erhöhen, in einem hohen Masse besitzt; es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Entfernng des Phosphors aus den Blutkügelchen wesentlich zu dieser Wirkung beiträgt.

Aus mehreren Gründen habe ich bei diesen Versuchen die quantitativen Verhältnisse nicht weiter berücksichtigt*)

Es ist also klar, dass venöses und arterielles Blut, obwohl verschieden in Farbe, die durch das, bei der Respiration erzeugte Phosphat bedingt wird, sich immer mehr oder weniger ähnlich sein müssen in ihrer Beschaffenheit unter den verschiedenen Zuständen des Organismus.

Der Zufluss des Chylus zu dem Blute bringt einen Theil des phosphorsauren Salzes in die ganze Circulation, welche nicht durch die Respiration hervorgebracht wird, und nur langsam aus dem Blute abgeschieden werden kann; daher wird unmittelbar nach der Nahrung sowohl in den Venen als in den Arterien dieses Salz fertig gebildet gefunden, obwohl nicht in gleicher

---

*) Hätte Herr Rees es der Mühe werth geachtet, das zu thun, so würde er sich leicht von der Unhaltbarkeit seiner Ansicht überzeugt haben. Es kann nur die völlige Unkenntniss der in Deutschland ausgeführten Untersuchungen sein, welche Herrn Rees zu den hier aufgestellten Ansichten kommen lässt. Dass die Einwirkung des Gases eine mechanische sei, dass absorbirtes Sauerstoffgas wieder abgeschieden werden kann, dass bei der Umwandlung der Farbe durch Sauerstoff keine Kohlensäureentwickelung statt findet, dass die Reaction der Kohlensäure auf das Blut durch die englischen Versuche gar keine Erklärung findet, ist dem Verfasser entgangen.

Die Menge von phosphorsaurem Salze, welche sich durch die Umwandlung des phosphorhaltenden Fettes irgend bilden kann, würde in zehnfacher Menge mit dem Blute gemischt noch nicht die Farbenumwandlung hervorbringen können. Dennoch haben wir die Versuche des Herrn Rees mitgetheilt, da sie eine Anzahl von Erfahrungen enthalten, die in anderer Beziehung nicht unwichtig erscheinen.

Md.

Menge (Exp. 3); während andererseits das alkalische Lactat und Albuminat des Chylus nur nach und nach in basisches Phosphat durch die Respiration verwandelt wird; daher rührt der Ueberschuss des alkalischen Carbonats in der Asche des arteriellen Serums. —

Eine Annäherung zur arteriellen Färbung des venösen Bluts ist von den Physiologen bei den Thieren bemerkt worden, welche lange ohne Nahrung blieben, indem der Chylus mit seinen alkalischen Salzen nicht die Umwandlung der Farbe hervorbringen könnte.

Die dunklere Farbe des arteriellen Bluts, die hervorgebracht wird durch Vollblütigkeit, habe ich selbst bemerkt, und eben so dass dasselbe an der atmosphärischen Luft eine deutlich hellere Farbe annahm.

Die Asche des venösen Blutserums enthält ein alkalisches Carbonat; wenn der Blutkuchen zugleich mit eingeäschert wird, so braucht jedoch das alkalische Salz sich nicht in der Asche zu finden, indem das phosphorhaltige Fett beim Verbrennen Phosphorsäure liefert, welche die Kohlensäure austreibt. Aus diesem Grunde bemerkte wahrscheinlich Enderlin kein kohlensaures Alkali in der Blutasche. Seine Behauptung, dass nach seinen Beobachtungen kein milchsaures Alkali oder kein Albuminat darin vorhanden sei, ist ein Irrthum.

Späterer Zusatz. Um Missverständnisse zu vermeiden, fügt der Verfasser noch hinzu: Erstens betrachte ich das kohlensaure Alkali nur gebildet durch die Einäscherung des Bluts; *es ist als solches nicht im Blute enthalten.**)

Meine Theorie über die Erzeugung der arteriellen Färbung gründet sich nicht auf eine Zerlegung des kohlensauren Alkali's des venösen Bluts, sondern auf die Bildung von phosphorsaurem Natron, *durch Zersetzung eines Salzes mit organischer Säure.*

---

*) Vergl. Marchand's und Lehmann's Untersuchungen hierüber Jour. B. XXXVII, S. 321. B. XL, S. 133. Moleschott in den Holländischen Beiträge, 1. 2. 162. D. Red.

Zweitens ist die Gleichartigkeit in der Zusammensetzung der Asche des venösen und arteriellen Bluts nicht meiner Ansicht widersprechend, indem die Einäscherung ebenso auf das phosphorhaltige Fett der Blutkörperchen einwirkt, wie die Respiration. Der Unterschied in der Zusammensetzung der Aschen beider Blutarten zeigt sich daher nur, wenn das Serum derselben, ohne Blutkörperchen eingeäschert wird.

Der grosse Unterschied, den ich zwischen dem venösen und arteriellen Blutserum beobachtet habe, lässt mich glauben, dass die Menge des circulirenden Bluts weit geringer ist, als man gewöhnlich voraussetzt. —

XXIII.

Untersuchung der Ochsengalle.

Von

Adolph Strecker.

(Annal. der Chemie und Pharm. LXV, 1.)

(Im Auszuge.)

Die Untersuchung begann mit der krystallisirten Galle, die der Verf. auf die Weise darstellte, dass zuerst im Wasserbade abgedampfte und zuletzt im Oelbade bei 120° getrocknete Ochsengalle in möglichst wenig kaltem absolutem Alkohol gelöst und ohne die Lösung zu entfärben, mit etwas Aether versetzt wurde. Die hierbei niederfallende pflasterartige Masse ist stark gefärbt und zeigt nach längerem Stehen durch die ganze Masse Gruppen von sternförmigen Nadeln, deren Zwischenräume mit einer amorphen Substanz durchzogen sind. Die überstehende Flüssigkeit giebt bei weiterem Behandeln mit Aether noch eine grössere Menge dieser Nadeln. Die Krystalle wurden mit ätherhaltigem Weingeist ausgewaschen, stark ausgepresst und über Schwefelsäure getrocknet, worauf sie an der Luft nicht mehr zerfliessen Der Kochsalzgehalt dieser Krystalle ist nur sehr unbedeutend. Die bei 100° getrockneten Krystalle gaben beim Verbrennen mit

chromsaurem Bleioxyd 60,5—60,6 Kohlenstoff und 8,63—8,67, Wasserstoff. Der Aschengehalt variirte von 14,0—15,1 p. C. Der Schwefelgehalt betrug 2,5—2,7 p. C. und der Stickstoffgehalt 2,8 p. C.

Cholsäure.

Die wässrige Lösung dieser Krystalle wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, bis sich eine geringe Trübung zeigte. Nach einiger Zeit bildeten sich sternförmig gruppirte Nadeln, zwischen denen sich ölartige Tropfen zeigten; nach 12 Stunden bildete die Flüssigkeit eine weisse Masse, die auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde; die zurückbleibende, schneeweisse, voluminöse Krystallmasse wurde zwischen Papier ausgepresst. Die Darstellung dieser Krystalle gelingt auch, indem man den aus der nach Theyer und Schlossers Methode durch Schwefelsäure gereinigten Galle erhaltenen Niederschlag mit Aether übergiesst. — Die von anhängender Schwefelsäure befreiten Krystalle, wurden mit Wasser gekocht, wobei sie sich zum grösseren Theil lösten; die kochend filtrirte Lösung schied beim Erkalten eine Menge von feinen Nadeln aus, zu welchen die ganze Flüssigkeit erstarrte. Diese Krystalle besassen vollkommen die Eigenschaften von Gmelins Cholsäure. Es sind weisse, feine Nadeln, die auf dem Filter sehr voluminös sind, nach und nach sich zusammenziehen und das Papier als ein dünnes, seidenglänzendes Blatt bedecken. 1000 Th. Wasser lösen 3,3 Th. 1000 Th. siedendes Wasser 8,3 Th. der Säure. Die Säure löst sich äusserst leicht in Alkohol, die Lösung hinterlässt beim Abdampfen im Wasserbade eine syrupdicke, dann noch consistentere, harzartige Masse; in Aether ist die Säure sehr wenig löslich; in concentrirter kalter Schwefelsäure, sowie in Salzsäure und Essigsäure löst sie sich in reichlicher Menge; in wässrigem Ammoniak, verdünnter Kali- und Natronlauge löst sie sich ebenfalls leicht, auf Zusatz von Säuren fällt ein harzähnlicher Niederschlag, der sich nach längerem Stehen in Wawelitähnliche Krystalle verwandelt. Schneller geschieht diese Umwandlung der Säure in Krystalle durch Aether. Die wässrige Lösung giebt mit Kalk-, Baryt-, Strontian- und Talkerdesalzen keinen Niederschlag, mit essigsaurem Bleioxyd entsteht ein flockiger, worauf mit Bleiessig ein neuer, geringer Niederschlag entsteht.

Kupfersalze erzeugen bläulich-weisse, Eisenchlorid gelbliche Flocken; salpetersaures Silberoxyd giebt mit einer Lösung von 1 p. C. Cholsäure, einen starken, gallertartigen Niederschlag, der sich beim Kochen von verdünnter Lösung ganz auflöst und beim Erkalten wieder abscheidet; durch langsames Abkühlen oder durch Eintröpfeln von Aether lässt sich dieser Niederschlag krystallinisch erhalten.

Paracholsäure.

Diejenige Substanz, welche bei der Behandlung des durch Schwefelsäure aus der krystallisirten Galle erhaltenen Niederschlags mit siedendem Wasser zurückblieb, wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht, bis das Filtrat beim Erkalten keine Krystalle mehr absetzte. Der auf dem Filter zurückbleibende Rückstand stellte perlmutterglänzende Blättchen dar; dieselben Krystalle zeigten sich auch bei der mikroskopischen Untersuchung der aus der wässrigen Lösung krystallisirten Cholsäure, zwischen den beinahe haarförmigen Krystallen derselben, beim Kochen mit Wasser blieben die Blättchen ungelöst zurück. Mit Ausnahme der Verschiedenheit der Form und der Löslichkeit in Wasser konnte ich keinen Unterschied von der Cholsäure wahrnehmen. Sie lösten sich leicht in Alkohol und wurden aus dieser Lösung durch Wasser in nadelförmigen Krystallen gefällt, die sich nun grösstentheils in Wasser lösten und sich wie Cholsäure verhielten. Es hatte offenbar eine Umwandelung der in Wasser unlöslichen Substanz in Cholsäure stattgefunden, so wie sich umgekehrt bei der Krystallisation aus Wasser letztere Säure theilweise in die erstere umgesetzt hatte. Da die Analyse keinen Unterschied in der Zusammensetzung beider Substanzen zeigte, so lassen sich beide als Modificationen derselben Säure ansehen: ich bezeichne die unlösliche mit dem Namen *Paracholsäure*. In den Salzen beider Säuren schienen die Modificationen nicht fort zu bestehen. Um zu untersuchen, ob die Cholsäure fertig gebildet in der krystallisirten Galle enthalten, oder erst als Zersetzungsproduct durch Schwefelsäure zu betrachten sei, wurde frische Galle mit Bleizuckerlösung gemischt, der gelbe, flockige Niederschlag abfiltrirt und gewaschen. Die alkoholische Lösung desselben wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt und Wasser hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit sich

trübte; nach 12 Stunden hatte sich das luftdicht verschlossene Gefäss mit einer Menge von weissen, sternförmigen Nadeln angefüllt, die aus einem Gemenge von *Cholsäure* und *Parachol-säure* bestanden. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass die Cholsäure fertig gebildet in der frischen Ochsengalle vorkommt und hauptsächlich in dem durch Bleizucker bewirkten Niederschlage enthalten ist. Beide Säuren zeigen die Pettenkofer'sche Gallenreaction mit Schwefelsäure und Zucker in hohem Grade.

Die Analysen dieser Säuren führten zu der Formel:

$$C_{52}H_{43}NO_{12},$$

welche folgende Zusammensetzung giebt:

	Aequiv.		Theorie.	Mittel d. Analysen.
Kohlenstoff	52	312	67,10	67,13
Wasserstoff	43	43	9,25	9,31
Stickstoff	1	14	3,01	2,98
Sauerstoff	12	96	20,64	20,58
		465	100,00	100,00.

Cholsaures Natron. Die Cholsäure löst sich in verdünnter Aetznatron- oder kohlensaurer Natronflüssigkeit leicht auf, und auf Zusatz von concentrirter Natronlösung scheidet sich cholsaures Natron als amorphe, weisse Masse aus. Zur Darstellung des reinen Salzes wurde Cholsäure in kohlensaurem Natron gelöst, die möglichst neutrale Lösung im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit Aether versetzt; das Salz schied sich binnen Kurzem in sternförmig gruppirten, weissen Nadeln aus. Es löst sich leicht in Wasser, weniger in absolutem Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt das Salz, brennt mit russender Flamme und hinterlässt eine leicht schmelzbare Asche, welche cyansaures Natron enthält. Die Analyse dieses Salzes giebt die Formel:

$$C_{52}H_{42}NO_{11} + NaO;$$

das *Kalisalz* gleicht dem Natronsalz in jeder Beziehung.

Cholsaures Ammoniak. Leitet man durch eine Lösung von Cholsäure in absolutem Alkohol trocknes Ammoniakgas, so bilden sich nach kurzer Zeit nadelförmige Krystalle; schneller noch bilden sich dieselben auf Zusatz von Aether zur alkoholischen Lösung. Sie gleichen dann denen des Kali- und Natronsalzes; sie lösen sich leicht in Wasser; mit Wasser gekocht

eben sie Ammoniak ab, so dass nach längerem Kochen das Wasser stark sauer reagirt; die Analyse gab die Formel:

$$C_{52}H_{42}NO_{11} + NH_4O.$$

Cholsaurer Baryt, durch Auflösen von Cholsäure in Barytwasser, Ausscheiden des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure und Abdampfen der Lösung erhalten, erscheint amorph; die wässrige Lösung dieses Salzes ist von stark süssem und wenig bitterem Geschmacke.

Nachdem der Verf. nachgewiesen hat, dass seine Cholsäure von der von Berzelius verschieden ist, scheint es völlig erwiesen zu sein, dass die Ochsengalle zwei Säuren, eine stickstoffhaltige und schwefelfreie Säure, enthält, hauptsächlich mit Natron gebunden, und es erklärt sich zugleich hieraus die Verschiedenheit, die zwischen den Gallen der verschiedenen Thierklassen existirt. Ueber die in der Galle enthaltene schwefelhaltige Säure wird der Verfasser später mittheilen.

Zersetzungsproducte der Cholsäure.

a) ***Durch Alkalien.*** Durch Behandeln einer Lösung eines cholsauren Salzes mit Kalilauge, doch so, dass cholsaures Kali nicht abgeschieden wird, entweicht Ammoniak und es bleiben, nachdem die Flüssigkeit 24—36 Stunden im Sieden erhalten worden war, Krystalle zurück, aus denen sich durch Zersetzen mit Chlorwasserstoffsäure eine harzartige, weisse Masse ausscheidet, welche durch Auflösen in einer siedenden Mischung von Aether und Alkohol krystallinisch erhalten werden kann.

Diese Krystalle haben alle Eigenschaften der Cholsäure Demarcay's; der Verf. giebt derselben den Namen *Cholalsäure.* Diese Säure besteht aus Tetraëdern, seltener Quadratoctaëdern, welche farblos, glasglänzend und leicht zerbrechlich sind. An trockner Luft werden dieselben unter Wasserverlust undurchsichtig; sie sind von bitterem und unbedeutend süssem Nachgeschmack, sie lösen sich in 750 Th. siedenden und 4000 Th. kaltem Wasser, in weit grösserer Menge in kochendem Alkohol und Aether. Die Analyse der bei 100° getrockneten, krystallisirten Cholalsäure gab folgende Resultate:

	Aequiv.	Theorie.		Versuch. I.	II.	III.
Kohlenstoff	48	288	70,59	70,54	70,49	69,91
Wasserstoff	40	40	9,80	9,84	9,90	9,70
Sauerstoff	10	80	19,61	19,62	19,61	20,39
		408	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die Formel der wasserfreien Cholalsäure ist demnach:

$$C_{48}H_{40}O_{10},$$

und die der krystallisirten:

$$C_{48}H_{42}O_{12}(C_{48}H_{40}O_{10} + 2\,Aq.)$$

Cholalsaure Salze: Das Kalisalz ($C_{48}H_{39}O_9 + KO$). Man neutralisirt die weingeistige Lösung der Cholalsäure mit Kali und versetzt mit Aether; das Kalisalz scheidet sich nach kurzer Zeit in Nadeln aus. Das Salz kann bis auf 150° ohne Veränderung erhitzt werden, bei höherer Temperatur schmilzt es und verbrennt endlich unter starkem Aufblähen.

Das Natronsalz gleicht in jeder Beziehung dem Kalisalze.

Das Ammoniaksalz wird durch Hindurchleiten von Ammoniakgas durch eine weingeistige Lösung von Cholalsäure und Versetzen mit Aether dargestellt, das Salz scheidet sich in prismatischen oder nadelförmigen Krystallen aus. Beim Kochen einer wässrigen Lösung desselben entweicht Ammoniak, dasselbe geschieht bei längerem Stehen des Salzes an der Luft.

Das Barytsalz durch Lösen der Cholalsäure in Barytwasser, Ausfällen des überschüssigen Barytes durch Kohlensäure und Verdampfen der abfiltrirten Lösung erhalten, ist eine krystallinische Masse, die in ihrer wässrigen Lösung durch Kohlensäure leicht zersetzt wird. Das *Kalksalz*, durch Behandeln der wässrigen Lösung dieses Salzes mit Chlorcalcium dargestellt, giebt einen dicken, wolkigen Niederschlag, der auf Zusatz von Aether krystallisirt.

Das Silbersalz, durch Fällen einer Lösung von cholalsaurem Baryt mittelst salpetersaurem Silberoxyd dargestellt, ist anfänglich ein Niederschlag, der durch Kochen krystallinisch erhalten werden kann; dieses Salz wird bei 100° allmählich schwarz; es löst sich leicht in Alkohol.

Der Verf. vermuthet, dass, da die Cholalsäure weniger Kohlenstoff als die Cholsäure enthält und dieser Kohlenstoff nicht als Kohlensäure ausgetreten sein kann, das hierbei in so ge-

ringer Menge entweichende Ammoniak, ein secundäres Zersetzungsproduct sei.

Die Formel der Cholsäure ist: $C_{52}H_{43}NO_{12}$
Die Formel der Cholalsäure ist: $C_{48}H_{40}O_{10}$
Daher Unterschied $C_4H_3NO_2$
Addirt man hierzu Wasser H_2O_2
so erhält man die Formel des Glycocolls $C_4H_5NO_4$.

Der Verf. bemühte sich nun, das zweite Zersetzungsproduct, das Glycocoll aufzufinden, was ihm auf folgende Weise gelang. Er fällte, nachdem die Cholalsäure aus der Barytlösung durch Chlorwasserstoffsäure gefällt worden war, sämmtlichen Baryt mittelst Schwefelsäure, schied die Salzsäure und Schwefelsäure durch Kochen mit Bleioxydhydrat und das aufgelöst gebliebene Bleioxyd mittelst Schwefelwasserstoff aus. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit gab beim Abdampfen Krystalle, welche die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Glycocolls hatten, die Analyse gab die Formel:

$$C_4H_5NO_4.$$

In Bezug auf die Constitution der Cholsäure bleibt über die Analogie derselben mit der Hippursäure kein Zweifel, denn:

Hippursäure $C_{18}H_9NO_6$
Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$
$C_4H_3NO_2$
+ 2 At. Wasser H_2O_2
Glycocoll $C_4H_5NO_4$.

Man könnte demnach die Cholsäure als eine gepaarte Säure, aus Cholalsäure und Glycocoll bestehend, betrachten, obgleich das Glycocoll darin als ein hypothetischer Körper, dessen Zusammensetzung sich von der des Glycocolls durch einen Mindergehalt von 2 Atom Wasser unterscheidet, enthalten ist:

$$\underbrace{C_{48}H_{40}O_{10}}_{\text{Cholalsäure}} + C_4H_3NO_2 = \underbrace{C_{52}H_{43}NO_{12}}_{\text{Cholsäure.}}$$

b) *Zersetzungsproducte der Cholsäure durch Säuren.*

Erhitzt man eine Lösung von Cholsäure in starker Salzsäure oder in concentrirter Schwefelsäure bis zum Kochen, so scheiden sich ölartige Tropfen ab, die beim Erkalten fest und harzartig werden. Die von diesem harzartigen Körper getrennte

Flüssigkeit giebt beim Abdampfen nur eine geringe Menge eines Rückstandes, der aus einem harzartigen Körper und im Fall Salzsäure angewendet wurde, aus Spuren von salzsaurem Glycocoll besteht. Die harzartige Masse besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure; beim Trocknen im Wasserbade schmilzt sie und wird bei längerem Verweilen nach und nach fester und beim Erkalten hart und spröde; sie verliert hierbei fortwährend Wasser. Die Analyse ergab die Formel:

$$C_{52}H_{41}NO_{10};$$

diese Säure lässt sich als ein Zwischenproduct bei der Zersetzung der Cholsäure durch Säuren betrachten.

Löst man Cholsäure in Wasser auf und fährt mit dem Kochen fort, bis der harzähnliche Körper sich ausgeschieden hat, so wird nach und nach der flüssige Körper immer fester und bleibt zuletzt in der kochenden Flüssigkeit ungeschmolzen. Als Endproduct der Zersetzung tritt das *Dyslysin* von Berzelius auf; ausser diesem findet sich noch eine stickstofffreie Säure, die alle Eigenschaften der *Choloidinsäure* von Demarcay besitzt. Diese Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, weiss, pulverisirbar, schmilzt in siedendem Wasser, löst sich in Alkohol und wird aus dieser Lösung durch Alkohol ausgeschieden; diese Lösung reagirt sauer; in Aether löst sie sich nur in sehr geringer Menge. Sie verbindet sich mit Basen und treibt Kohlensäure aus den Lösungen der kohlensauren Salze beim Erwärmen aus. Die Analyse führte zu der Formel: $C_{48}H_{39}O_9$. Es wurde schon oben erwähnt, dass sich nach dem Abscheiden der Choloidinsäure, beim Abdampfen der sauren Lösung Glycocoll findet. Die Zersetzung der Cholsäure durch Säuren lässt sich demnach durch folgende Formeln darstellen:

Cholsäure	$C_{52}H_{43}NO_{12}$
Choloïdinsäure	$C_{48}H_{39}\ O_9$
	$C_4\ H_4\ NO_3$
+ 1 Aeq. Wasser	$H\ O$
giebt Glycocoll	$C_4\ H_5\ NO_4$.

Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Choloidinsäure.

Lässt man die durch Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Cholsäure erhaltene Cholalsäure längere Zeit mit ersterer Säure sieden, so erhält man ein in Alkohol unlösliches Endpro-

duct, das *Dyslysin*. Dieser Körper und die *Choloïdinsäure*, welche mit Berzelius's Fellinsäure übereinstimmt, sind wohl die einzigen, wohl charakterisirbaren Substanzen, welche hierbei entstehen.

Das *Dyslysin* wird rein dargestellt, indem man das gepulverte, beim Kochen mit der sauren Flüssigkeit nicht mehr schmelzende Harz, zuerst mit Wasser, dann mit kochendem Alkohol behandelt und endlich in Aether löst; durch Zusatz von Alkohol zu dieser Lösung fällt das Dyslysin pulverförmig heraus und bildet nach dem Trocknen eine grauweisse Masse, die sich in Wasser und kaltem Alkohol nicht, wenig in siedendem Alkohol und leicht in Aether löst. Durch Kochen mit einer weingeistigen Kalilösung oder nach dem Schmelzen mit Kalihydrat scheidet sich auf Zusatz von Säuren Choloïdinsäure aus. Die Analyse bei 120° getrockneten Dyslysins gab folgende Resultate:

	Aequiv.	Theorie.		Versuch. I.	Versuch. II.
Kohlenstoff	48	288	77,4	77,6	77,3
Wasserstoff	36	36	9,6	9,6	9,6
Sauerstoff	6	48	13,0	12,8	13,1
		372	100,0	100,0	100,0.

Die Entstehung des Dyslysins aus Choloïdinsäure findet demnach durch Austritt von 3 Atomen Wasser statt, denn:

Choloïdinsäure	$C_{48}H_{39}O_9$
Dyslysin	$C_{48}H_{36}O_6$
Unterschied	$H_3\ O_3$.

Einwirkung der Säuren auf Cholalsäure. Kocht man letztere Säure längere Zeit mit starker Chlorwasserstoffsäure, so erhält man einen harzartigen Körper, der alle Eigenschaften der Choloïdinsäure besitzt. Durch längere Zeit fortgesetztes Sieden verschwindet diese Säure und macht endlich dem Dyslysin Platz.

Choleïnsäure.

Die einzigen bei der Zersetzung des basischen Bleiniederschlags aus Ochsengalle erhaltenen Producte sind: *Cholalsäure*, *Taurin* und *Glycocoll*. Ich habe aber schon früher nachgewiesen, dass dieses Bleisalz noch eine andere Säure, die *Choleïnsäure* enthält; während sich die Cholsäure in Cholalsäure und Glycocoll spaltet, spaltet sich die Choleïnsäure in Cholal-

säure und Taurin. Choleïnsäure ist daher eine mit Taurin gepaarte Cholalsäure.

Die Formel des Taurins ist	$C_4\ H_7NO_6\ S_2$
Die Formel der Cholalsäure ist	$C_{48}H_{40}\ O_{10}$
	$C_{52}H_{47}NO_{16}S_2$
weniger 2 Aequiv. Wasser	$H_2\ O_2$
Choleïnsäure	$C_{52}H_{45}NO_{14}S_2$.

Der Verf. sucht darauf auf synthetischem Wege die Richtigkeit der von ihm angenommenen Formel der Choleïnsäure zu begründen.

Die choleïnsauren Salze mit alkalischer Basis sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich; die wässrige Lösung schmeckt sehr süss mit einem bittern Nachgeschmack; die mit Säure versetzte Lösung lässt sich einen Augenblick ohne Zersetzung kochen, nach kurzer Zeit aber scheiden sich ölartige Tropfen von Choloïdinsäure aus; die Flüssigkeit enthält hierauf Taurin gelöst. Essigsaures Kupferoxyd giebt mit den wässrigen Lösungen der choleïnsauren Alkalien keinen Niederschlag, salpetersaures Silberoxyd, selbst auf Zusatz von Ammoniak ebenfalls nicht. Beim Kochen wird ein Theil des Silbers reducirt. Eisenchlorid giebt anfangs eine Fällung, die auf Zusatz von Eisenchlorid wieder verschwindet.

Quecksilberchlorid giebt keinen Niederschlag. Salpetersaures Quecksilberoxydul und Zinnchlorür geben weisse Flocken. Mit Schwefelsäure und Zucker erwärmt, geben sie dieselbe violette Farbe, wie die salzsauren Salze.

In Bezug auf die Cholalsäure bemerkt der Verf. noch, dass dieselbe nur mit wenigen anderen Säuren in naher Beziehung zu stehen scheint; diese Säuren sind die Lithofellinsäure, die Lichesterinsäure und die Roccellsäure.

Durch die im Vorstehenden mitgetheilten Untersuchungen wird die hauptsächlich von Demarcay, Liebig, Theyer und Schlosser vertretene Ansicht von der Constitution der Galle im Wesentlichen bestätigt, dass nämlich der organische Bestandtheil derselben einen sauren Character besitzt.

XXIV.

Neue Beobachtungen über die freiwillige Zersetzung der Rindsgalle.

Von

Prof. Dr. ***Buchner*** jun.

(Gel. Anz. d. k. Bair. Akad.)

Ich habe vor ein Paar Jahren die k. Akademie durch zwei Mittheilungen von dem Resultat einer näheren, von Herrn von Gorup auf meine Veranlassung unternommenen Untersuchung der Veränderungen, welche die Rindsgalle bei ihrer freiwilligen Zersetzung oder Fäulniss erleidet, in Kenntniss gesetzt,. Es ging aus der damaligen Untersuchung hauptsächlich hervor, dass der von der Schleimhaut der Gallenblase der Galle beigemischte Schleim, indem er zunächst sich zu verändern beginnt, für die übrigen Gallenbestandtheile bald zu einer Art Ferment wird, wodurch dieselben auf eine ähnliche Art wie durch die Einwirkung stärkerer Säuren, z. B. der Salzsäure, zersetzt werden. Man mag die Constitution der Galle betrachten, wie man will, gleichviel ob diese in ihrem Wesen eine Verbindung einer einzigen oder mehrerer stickstoff- und schwefelhaltiger Säuren mit Natron darstellt*), so viel ist gewiss, dass die Producte ihrer derartigen Zersetzung anfangs nicht zahlreich sind, denn dieselbe besteht der Hauptsache nach nur in einem Zerfallen des wesentlichen Gallenbestandtheiles in:

*) Aus der neuesten, von Strecker unternommenen schönen Untersuchung der Ochsengalle geht hervor, dass dieselbe zwei Säuren mit Natron verbunden enthält, eine schwefelfreie (die Gmelin'sche *Cholsäure*) und eine schwefelhaltige (die *Choleïnsäure*) welche beide sogenannte *gepaarte* Verbindungen nur einer einzigen stickstofffreien Säure, der Demarcay'schen Cholsäure, von Strecker nun *Cholalsäure* genannt, darstellen. Die Gmelin'sche Cholsäure wäre Cholalsäure gepaart mit *Glycocoll* (Leimsüss), die Choleïnsäure aber Cholalsäure gepaart mit Taurin.

1) Taurin
2) Ammoniak

} Producte, in deren Mischung der ganze Schwefel- und Stickstoff-Gehalt der ursprünglichen Galle eingetreten ist;

3) endlich in eine harzartige, schwefel- und stickstofffreie Säure, welche sich theils mit dem Natron, theils mit dem gebildeten Ammoniak verbindet. Diese Säure ist, je nach der Dauer der Fäulniss, bald die amorphe *Choloïdinsäure*, bald aber die krystallisirbare Demarcay'sche *Cholsäure*. Beide stehen übrigens zu einander in sehr einfacher Beziehung, indem sie sich in ihrer Zusammensetzung bloss dadurch unterscheiden, dass letztere 1 Aequivalent Wasser (oder vielmehr dessen Elemente) mehr enthält als erstere, so dass sich der Uebergang der einen in die andere hinsichtlich der dabei erfolgenden Mischungsveränderung sehr leicht erklären lässt.

Fortgesetzte Beobachtungen aber, die ich seitdem an diesem Gegenstand angestellt, haben mich überzeugt, dass die Gallenfäulniss nach erfolgter Bildung dieser Producte noch nicht zu Ende ist, sondern dass, wenn die so eben erwähnte Zersetzungsweise stattgefunden, ein neues Stadium der Gährung beginnt, in welchem dann vorzugsweise die Wiederzersetzung des während der ersten Phase entstandenen *Taurins* bewirkt wird.

In der That braucht man nicht sehr lange zu warten, um in dem in Alkohol unlöslichen Theil der gefaulten Galle neben den Taurinkrystallen verwitternde Prismen von *schwefelsaurem Natron* entstehen zu sehen. Zwar könnte man glauben, dass dieses Salz in frischer Galle ebenfalls vorhanden wäre; denn in der Gallenasche wird immer eine nicht unbedeutende Menge schwefelsauren Alkali's gefunden, weshalb man vermuthet hat, dass fragliche mineralische Substanz in der Galle schon präexistire.

Allein es ist nicht schwer sich zu überzeugen, dass frische Galle *keine Spur* irgend einer schwefelsauren Verbindung enthält. Wenn man aus der Galle den Schleim mittelst einiger Tropfen Essigsäure fällt und hierauf ein lösliches Barytsalz hinzufügt, so bemerkt man durchaus keine Trübung der Flüssigkeit und mithin auch keine Bildung von schwefelsaurem Baryt. Erst nach längerer Zeit setzen sich darin wenige gefärbte Flöckchen ab, die aber nichts anderes als eine Verbindung des Baryts mit einer organischen Substanz sind.

Diese Thatsache beweist wiederum, dass die sogenannten mineralischen Substanzen, die beim Verbrennen organischer Stoffe als Asche zurückbleiben, nicht immer in dem Zustande, in dem man sie in der Asche findet, auch im organischen Stoffe selbst vorkommen und dass man daher nur mit Vorsicht aus der Natur der Aschenbestandtheile einen Schluss auf jene der mineralischen Verbindungen in den organischen Körpern machen darf, indem während der Einäscherung Zersetzungen und Verbindungen stattfinden können, die eine wesentliche Veränderung der sogenannten unorganischen Bestandtheile zur Folge haben.

Ferner beweist dieser Umstand, dass bei der Bereitung und Ausscheidung der Galle die schwefelsauren Salze des Blutes keineswegs als solche in die Galle übergehen; da aber nach den Beobachtungen, welche Dr. Schmid unter meiner Aufsicht über das Pfortaderblut gemacht hat, dieses *mehr* schwefelsaure Salze als eine gleiche Menge Jugularvenenblutes enthält, so scheinen diese Salze zur Bildung des wesentlichen Bestandtheiles der Galle verwendet zu werden.

Weil es nun festgestellt ist, dass das schwefelsaure Natron, welches man in gefaulter Galle wahrnimmt, in der frischen Galle noch nicht vorhanden war, so bleibt kein Zweifel übrig, dass dasselbe nur in Folge einer Veränderung des zuerst gebildeten Taurins, des einzigen schwefelhaltigen Zersetzungsproductes dieser Flüssigkeit entstehen kann. Diess wird um so gewisser, als die Menge des Taurins in dem Masse sich vermindert, in welchem diejenige des schwefelsauren Natrons zunimmt, bis endlich das erste ganz aus der gefaulten Flüssigkeit verschwindet. Während nämlich binnen 1 bis 2 monatlicher Fäulniss so viel Taurin sich bildet, dass wir das Faulenlassen der Galle für die bequemste Art zur Darstellung dieses schönen und interessanten Körpers halten, findet man später neben dem Taurin schon eine grosse Menge schwefelsauren Natrons; in einer 6 Monate lang gefaulten Galle aber sucht man gewöhnlich vergebens nach dem sonst so leicht erkennbaren Taurin, und statt seiner trifft man nur die bekannten Prismen des Glaubersalzes. Aber nicht bloss in gewöhnlicher Galle, sondern auch in der Auflösung einer eingedampften und mittelst starken Alkohols vom Schleim etc. befreiten Galle, worin also schon wegen der Reinigungsmethode kein schwefelsaures Salz vorhanden sein kann, weil dieses in

starkem Alkohol unauflöslich ist, bemerkt man, obwohl nach viel längerer Zeit, die besagte Bildung von Glaubersalz.

Es fragt sich nun, welches der nähere Vorgang bei dieser Veränderung des Taurins ist.

Aus meinen bisherigen Beobachtungen geht hervor, dass die Bildung des schwefelsauren Natrons nicht unmittelbar auf die Zersetzung des Taurins folgt, sondern dass diese an jene durch ein zuerst entstehendes Zwischenglied geknüpft ist.

Man wird durch die starke Entwicklung von *schwefliger Säure* überrascht, die man wahrnimmt, wenn man die nach der Krystallisation des schwefelsauren Natrons zurückgebliebene braune Mutterlauge mit einer stärkeren Säure behandelt. Ich kann gegenwärtig nicht mit Bestimmtheit sagen, ob diese Entwicklung von der Zersetzung eines gebildeten unterschwefligsauren Salzes allein oder zugleich von jener einer schwefligsauren Verbindung herrührt; gewiss ist es, dass dabei gleichzeitig etwas Schwefel ausgeschieden wird, — ein Beweis von der Gegenwart eines unterschwefligsauren Salzes, dessen Bildung sich durch die allmähliche Oxydation von etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak erklärt, welches in faulender Galle ebenfalls beobachtet werden kann. Es ist möglich, dass das Schwefelwasserstoff-Ammoniak und das daraus entstehende Hyposulphit hier nur als sekundäre Producte auftreten, während vielleicht die schweflige Säure das unmittelbare Zersetzungsproduct des Taurins ist; jedenfalls aber darf man es als ausgemacht betrachten, dass der Bildung der Schwefelsäure diejenige einer niederen Oxydationsstufe des Schwefels aus dem sich zersetzenden Taurin vorhergeht, und dass diese dann erst durch Sauerstoffaufnahme ihrer salzigen Verbindung in schwefelsaures Salz verwandelt wird.

Die höchst wahrscheinliche Bildung von schwefliger Säure aus dem Taurin in einer faulenden Flüssigkeit erinnert an die Bildung derselben Säure und aus dem nämlichen Körper bei der in neuester Zeit von Redtenbacher näher studirten Einwirkung von Kali auf Taurin. Dieser hat nämlich gefunden, dass das mit dem *sauren schwefligsauren Aldehyd-Ammoniak* isomere Taurin unter Einfluss von Kalihydrat in schweflige Säure, Ammoniak und Aldehyd, welches letztere aber sogleich zu Essigsäure oxydirt wird, zerfällt.

Herr v. Gorup hat schon die Gegenwart von Essigsäure in

einer Auflösung von gereinigter Galle, die mehrere Monate lang der Luft ausgesetzt gewesen war, beobachtet; ich aber kann diesem hinzufügen, dass in gefaulter Galle nicht nur immer ***Essigsäure***, sondern auch andere flüchtige, dieser analog constituirte Säuren und von diesen namentlich die ***Baldriansäure*** aufgefunden werden können. —

Es lag nicht in meinem Plane, jetzt schon den besprochenen Gegenstand möglichst genau zu erforschen, sondern ich wollte vorläufig nur darthun, dass das Taurin, welches man bisher für unveränderlicher gehalten hat, als es wirklich ist, als Fäulnissproduct der Galle später selbst in den Kreis der bei dieser Art Gährung zu verändernden Körper hineingezogen und in andere Producte verwandelt wird, dass wir daher neben der allgemeinen Gallengährung insbesondere eine ***Tauringährung***, wobei das Taurin in einfachere Producte zerfällt, und eine darauf folgende Verwesung im Liebig'schen Sinne, wo die Producte der Tauringährung oxydirt werden, annehmen müssen. Die nähere Erforschung der hierbei entstehenden Producte aber soll der Zweck einer späteren Untersuchung sein.

XXV.

Buttersäure in den Früchten des Seifenbaums (Sapindus saponaria) nebst einigen Bemerkungen über die flüchtigen Säuren der Tamarinden.

Von

Dr. **v. *Gorup-Besanez*** in Erlangen.

(Gel. Anz. der k. Bair. Akad.)

Bereits vor längerer Zeit wurde ich von Herrn Dr. Theod. Martius zu einer näheren Untersuchung der Früchte von *Sapindus saponaria*, eines 20—30′ hohen Baumes Westindiens und Südamerika's aufgefordert. Die Samen dieser Früchte wer-

den zerquetscht und in Wasser eingeweicht in Indien zum Waschen der Zeuge gebraucht.

Ein ganz auffallender Geruch nach Johannisbrod, welchen diese Früchte besassen, so wie andere Analogien mit *Siliqua dulcis* bewogen mich in Hinsicht auf Redtenbacher's Entdeckung ungefähr 2 Pfund der Früchte mit Wasser und Schwefelsäure der Destillation zu unterwerfen. Ich erhielt ein Destillat, welches an Natron gebunden und mit Schwefelsäure zerlegt reine *Buttersäure* lieferte. Zwei mit dem Silbersalz angestellte Verbrennungen ergaben im Mittel 59,34 p. C. Silberoxyd. Neben der Buttersäure war Ameisensäure zugegen. Tamarindenfrüchte auf gleiche Weise behandelt lieferten Ameisensäure und Essigsäure, zugleich besass aber das Destillat einen unverkennbaren Geruch nach Buttersäure, ohne dass es mir gelungen wäre, letztere mit Bestimmtheit nachzuweisen. Noellner hat bekanntlich aus rohem Weinstein eine Säure erhalten, welche er Butteressigsäure nannte (Liebigs Annal. Bd. XXXVIII, 299;) ferner enthält eine Lösung von krystallisirter Wein- oder Citronensäure nach einiger Zeit beträchtliche Mengen Essigsäure; endlich können, wie die Erfahrung lehrt, sowohl Ameisensäure als Buttersäure unter dem Einfluss oxydirender Agentien aus der Weinsäure sich bilden, und in der That enthalten sowohl die Früchte von *Sapindus*, als auch jene von *Tamarindus indica* Weinsäure. Es hat sonach die Annahme nichts Unwahrscheinliches, dass in den obigen Fällen die Weinsäure es ist, welche durch Sauerstoffaufnahme theilweise in Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure zerfiel, so jedoch, dass in verschiedenen Perioden dieser Zersetzung verschiedene Producte vorwiegend erscheinen. Eine nähere Untersuchung dieses Gegenstandes behalte ich mir vor.

XXVI.

Guanin ein wesentlicher Bestandtheil gewisser Secrete wirbelloser Thiere.

Von

Dr. ***Fr. Will*** und Dr. ***E. v. Gorup-Besanez*** in Erlangen.

(Gel. Anz. der k. Bair. Akad.)

Im Verlaufe ausgedehnterer, zootomischer und chemischer Untersuchungen über die Harnorgane wirbelloser Thiere beschäftigten wir uns auch mit den Excrementen der Kreuzspinne (*Epeira diadema*) in der Absicht, durch die Ermittelung der chemischen Natur derselben oder eines ihrer Bestandtheile weitere Anhaltspuncte für den Nachweis der Harnorgane zu erhalten.

Um die Excremente in einer zur Untersuchung genügenden Menge zu gewinnen, verfuhren wir in folgender Weise. In einen mit Gaze überspannten Käfig sperrten wir eine Anzahl Kreuzspinnen, und fütterten sie reichlich mit Fliegen. Am Boden des Käfigs war eine Glasplatte angebracht, die sich leicht wegnehmen liess. Da nun bekanntlich die Spinnen ihre halbweichen Excremente auf dem Gespinnst sitzend entleeren, so gelang es uns, binnen 3 Wochen auf der Glastafel so viel davon aufzusammeln, dass damit die folgenden Versuche angestellt werden konnten.

Die Excremente sind weiss, weisslich gelb, zuweilen von beigemengten Hautüberresten von Insecten mehr oder minder bräunlich, getrocknet leicht zu pulvern. Sie lösen sich nicht in Wasser, nur sehr wenig in Alkohol, leicht jedoch in Salzsäure und Schwefelsäure; die salzsaure Lösung besitzt von fremdartigen Beimengungen eine bräunliche Farbe, jene in Schwefelsäure eine schmutzig gelbe. Wird die salzsaure Lösung mit Wasser verdünnt, so scheiden sich nach kurzer Zeit wohl ausgebildete, farblose Krystalle mit allen Eigenschaften des salzsauren Guanins aus. Werden die Excremente auf dem Platinblech erhitzt, so bräunen sie sich, stossen ammoniakalische Dämpfe aus, und hinterlassen eine schwer verbrennliche Kohle. Mit wenig Wasser

zu einem Brei angerührt, und mit concentrirter Salpetersäure versetzt, lösen sie sich vollständig auf, und aus der Auflösung scheiden sich sehr rasch Krystalle von der Form sechsseitiger Plättchen aus, die von überschüssiger Salpetersäure in der Kälte nicht aufgelöst werden. Diese Verbindung scheint dem von Unger*) beobachteten salpetersauren Guanin mit höchstem Säuregehalt zu entsprechen. Wendet man dagegen eine verdünntere Salpetersäure an, oder lässt man die Verbindung aus Wasser krystallisiren, so erhält man immer sehr feine, strahlig gruppirte, verfilzte Nadeln, wohl das salpetersaure Salz Unger's mit niedrigstem Säuregehalt. Beide Arten von Krystallen ziehen an der Luft sehr rasch Feuchtigkeit an, und lösen sich ungemein leicht in Wasser.

Sowohl die salpetersaure Verbindung als auch die ursprünglichen Excremente geben mit Salpetersäure vorsichtig abgedampft einen citronengelben Rückstand, der sich in Kali und Ammoniak mit tief gelbrother Farbe löst. In der alkalischen Lösung erzeugte Salmiak einen gelben, Kohlensäure einen weissen Niederschlag, unterchlorigsaures Natron entfärbte die Lösung, nachdem kurz vorher eine grünliche Färbung eingetreten war. Nach einiger Zeit entstand in der farblosen Lösung ein weisslicher Niederschlag. Diese Reactionen hat das Guanin mit dem Xanthicoxyd gemein.

Wird die salpetersaure Verbindung mit Salzsäure in der Wärme behandelt, so löst sie sich auf, und nach dem Verdünnen mit Wasser fällt salzsaures Guanin in Gestalt sehr feiner, durchsichtiger, sternförmig gruppirter Prismen heraus. Wird endlich eine concentrirte, salzsaure Lösung mit concentrirter Chlorplatinlösung heiss vermischt, und zur Hälfte abgedampft, so fällt eine hochgelbe Verbindung in deutlichen Krystallen nieder, die auf dem Platinblech *verkohlen* und nach dem Verglimmen der Kohle metallisches Platin zurücklassen.

Durch diese Versuche halten wir das Vorkommen des Guanins in den Spinnenexcrementen für hinreichend erwiesen und in Anbetracht der Menge des uns zu Gebote stehenden Materials wird uns wohl auch Niemand den Mangel quantitativ-analytischer Nachweise zum Vorwurf machen wollen. Ueberdiess hat eine

*) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 63. XXVII, 103.

Schritt für Schritt vergleichende Untersuchung einer Guanosorte genau dieselben Resultate geliefert. Noch glauben wir bemerken zu müssen, dass das Guanin in den Spinnenexcrementen den bei weitem vorwiegenden Bestandtheil auszumachen scheint, ja es wäre sogar möglich, dass die Excremente mit Ausnahme von Nahrungsüberresten ausschliesslich daraus bestehen.

J. Davy*) hat angegeben, dass der Spinnenkoth einen Körper enthalte, welche alle Eigenschaften des Xanthicoxyds zeige. Diese Angabe findet durch Obiges ihre Berichtigung. Von vorneherein lässt sich erwarten, dass das erwähnte Vorkommen von Guanin keine vereinzelte Erscheinung sein werde; in der That haben wir im sogenannten *grünen Organ* des Flusskrebses (*Astacus fluviatilis*) und im Bojanus'schen Organ der Teichmuschel (*Anodonta*) einen Stoff aufgefunden, der Reactionserscheinungen zeigte, die mit der grössten Wahrscheinlichkeit auf Guanin hinweisen, doch gebrach es uns bisher an dem nöthigen Material, um entscheidende Versuche damit anzustellen.

XXVII.

Ueber die Bildung von künstlichem Rautenöle aus Leberthran.

Von

Dr. ***Rudolf Wagner*** in Leipzig.

Es ist bekannt, dass Leberthran mit concentrirter Schwefelsäure gemischt im ersten Augenblicke eine purpurrothe, zähe Masse giebt, deren Farbe unmittelbar nachher in's Braunrothe und dann in's Dunkelbraune übergeht. Wird diese Masse mit irgend einem ätzenden oder kohlensauren Alkali oder einer alkalischen Erde übersättigt und darauf erhitzt, so entwickelt sich daraus ein durchdringender Geruch nach *dem ätherischen Oele*

---

*) *Edinburgh new Phil. Journ. XL, 231. 335* und Berzelius Jahresbericht 27. Jahrg. 3. Heft.

der *Ruta graveolens*. Um mir den geruchgebenden Körper in einiger, zur Analyse hinreichender Menge zu verschaffen, versuchte ich, ziemlich bedeutende Mengen eines Gemisches von Leberthran und Schwefelsäure mit Kali oder Kalk zu sättigen und dann mit Wasser zu destilliren; das übergehende Wasser war trübe und von ausserordentlich starkem Rautengeruche, aber nur in einzelnen Fällen konnte ich auf der Oberfläche desselben Oeltröpfchen wahrnehmen; fernere Versuche, bei welchen ich die aus verseiftem Leberthran abgeschiedenen Fettsäuren auf gleiche Weise behandelte, gaben mir keine besseren Resultate; dasselbe geschah, als ich Fischthran und den Thran aus Thranseife einer ähnlichen Behandlung unterwarf. Ich kann von dem erhaltenen Oele nichts weiter anführen, als dass es von hellgelber Farbe, leichter als Wasser ist, gegen 300° siedet und den reinen Geruch des Oeles zeigt. Jedenfalls glaube ich, dass durch ähnliche Behandlung grosser Quantitäten von Leberthran, oder, wie es mir vorzüglicher schien, von den aus schwarzer Seife abgeschiedenen Fettsäuren, eine zur Analyse des Oeles hinreichende Menge wird erhalten werden können. — In Bezug auf die merkwürdige Bildung dieses Oeles aus dem Thrane unter Mitwirkung von Schwefelsäure und nachheriges Uebersättigen mit einer Base, bemerke ich, dass dieses Oel jedenfalls in dem Thrane fertig gebildet enthalten ist und nicht als Zersetzungsproduct des Thranes durch Schwefelsäure betrachtet werden kann. Ich fand unter den flüchtigen Fettsäuren des Leberthrans *Buttersäure* und *Caprinsäure;* erinnern wir uns nun, dass Gerhardt (d. Journ. Bd. XLV, Seite 327 ff., 334) kürzlich angab, dass das Rautenöl das Aldehyd der Caprinsäure

$$C_{20}H_{20}O_2$$

sei, was er dadurch wahrscheinlich machte, dass er dasselbe durch Behandeln mit Salpetersäure in eine andere Säure von der Formel $nC_2H_2 + 4\,O$, in die Pelargonsäure umwandelte, so können wir wohl schliessen, dass die Schwefelsäure mit dem Caprinsäurealdehyd oder vielmehr mit dem Caprinyloxyd $C_{20}H_{19}O$ eine Verbindung eingehe, und dass diese Verbindung durch Zusatz einer Base zerstört werde, wobei sich das Aldehyd ausscheidet. Aus diesem Aldehyd bildet sich erst durch Ranzigwerden, d. h. durch Aufnahme von 2 Aequiv. Sauerstoff die Caprinsäure $C_{20}H_{19}O_3 + HO$. Dass letztere nicht Veranlassung zur Bildung

von Rautenöl geben kann, lässt sich leicht dadurch nachweisen, dass Caprinsäure durch Mischen mit Schwefelsäure durchaus nicht verändert wird.

Der so characteristische *Geruch des Rautenöles* oder des Caprinsäurealdehydes giebt uns ein Mittel an die Hand, *die Gegenwart der Caprinsäure* oder vielmehr die des dieselbe stets begleitenden Caprinylaldehyds *nachzuweisen*. Erhitzt man z. B. frische Butter mit concentrirter Schwefelsäure und setzt zu der geschmolzenen braunrothen Masse Kali im Ueberschusse, so ist neben dem stechenden Geruche der in der Butter enthaltenen flüchtigen Fettsäuren, deutlich der Geruch nach Rautenöl zu bemerken. Ich erhielt denselben Geruch, indem ich mehrere Sorten Fischthran, aus Thranseifen abgeschiedene Thransäuren, ein Stück Hering, mehrere Sorten fetten Käse und dergl. einer gleichen Behandlung unterwarf.

Schliesslich erwähne ich noch, dass, als ein mit Kalk gesättigtes Gemenge von Thran und Schwefelsäure einige Tage lang vor der Destillation stehen geblieben war, ich als Destillat ein milchiges Wasser erhielt, das nicht mehr den Rautenölgeruch, sondern deutlich den Geruch nach Krausemünze zeigte; dieser Umstand ist wegen der Isomerie des Rautenöls mit dem Kampher des Pfeffermünzöles gewiss kein uninteressanter.

XXVIII.

Ueber zwei neue Verbindungen von Phosphorsäure und Aether.

Von

F. Voegeli.

(Vom Verfasser mitgetheilt.)

(Auszug.)

Der Verf. untersuchte zuerst die von Zeise unter dem Namen der *Phosphätsäure* beschriebene Säure und stellte dieselbe dar, indem er fein zertheilten Phosphor mit Aether meh-

rere Tage lang digerirte, den Aether dann abgoss, abdestillirte, den sauren Rückstand mit Wasser verdünnte, die hierbei getrübte Lösung filtrirte und das Filtrat mit Barytwasser sättigte. Nach Zeise erhält man hierbei drei verschiedene Barytsalze, ein unlösliches, ein schwer lösliches und ein leichtlösliches; die Säure des letzteren soll die Phosphätsäure sein. Der Verf. aber fand, dass wenn man beim Pulvern des Phosphors die Oxydation desselben zu vermeiden sucht, sich die Phosphätsäure gar nicht, oder nur in unwesentlicher Menge bildet. Er spricht die Vermuthung aus, dass der Phosphor selbst keine Wirkung auf den Aether ausübe, sondern dass vielmehr die erhaltenen Producte den Oxydationsstufen des Phosphors, deren Bildung so schwierig zu vermeiden ist, zugeschrieben werden müsse.

Verhalten der wasserfreien Phosphorsäure zu Aether und Alkohol. Wenn man wasserfreie Phosphorsäure in rectificirten Aether einträgt, so erhält man nach längerer Zeit einen Syrup, der nicht mit Aether, aber wohl mit Alkohol mischbar war. Der erhaltene Syrup wurde in Wasser gegossen und die Lösung mit kohlensaurem Baryt und Barytwasser gesättigt. Die von unlöslichen Barytverbindungen abfiltrirte Flüssigkeit gab beim Abdampfen im luftleeren Raume, im Sand- oder Wasserbade eine krystallinische Masse, die eine Säure enthielt, welches ich durch die Löslichkeit ihres Silber- und Bleisalzes von der Aetherphosphorsäure unterschied. — Zu absolutem Alkohol zeigte die wasserfreie Phosphorsäure ein ganz ähnliches Verhalten. — *Das Bleisalz* der erwähnten Säure war in kaltem und warmem Wasser leicht, in kaltem absolutem Alkohol sehr schwer, in 40° warmem sehr leicht löslich. Bei gelindem Verdunsten der wässrigen Lösung erhält man oft schöne Nadeln, oft messbare Krystalle. Bei 180° C. schmilzt es, und erstarrt bei 175° zu einer sternförmig krystallinischen Masse, die sich beinahe vollständig wieder in Wasser löst. Auf 160° erhitzt, zeigte das Salz keinen Gewichtsverlust mehr. Die Analyse desselben führte zu der Formel:

$$PbO + 2(C_4H_5O) + PO_5.$$

Das Kalksalz, durch Sättigung der über Alkohol oder Aether zerflossenen Phosphorsäure mittelst kohlensaurem Kalk und Kalkhydrat dargestellt, ist sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in verdünntem, wenig löslich in absolutem Alkohol. Aus Wasser krystallisirt es wie das Bleisalz in seidenglänzenden

Gruppen. Aus verdünntem Alkohol kann man es in Nadeln erhalten. Die Zusammensetzung dieses Salzes war:

$$PbO + 2(C_4H_5O) + PO_5.$$

Die freie Säure enthält also 1 Atom Phosphorsäure auf 2 Atom Aether. Von dieser Zusammensetzung ausgehend, schlägt der Verf. für dieselbe den Namen: *Biätherphosphorsäure* vor. Die Säure wurde aus dem Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff abgeschieden; die wässrige Lösung derselben hinterliess beim Abdampfen im luftleeren Raume über Schwefelsäure einen Syrup, der keine Spur von Krystallisation zeigte. Durch blosse Abscheidung war indess schon eine Zersetzung eingetreten, und es war neben unzersetzter Biätherphosphorsäure, Aetherphosphorsäure nachzuweisen.

Ausser der Biätherphosphorsäure und Aetherphosphorsäure bildet sich bei der Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf Aether und Alkohol noch ein drittes Product. Dasselbe wurde durch Erhitzen des biätherphosphorsauren Bleioxydes in einer Retorte im Oelbade etwas über seinen Schmelzpunct (180°) erhalten; bei diesem Puncte begann das Salz sich zu zersetzen, und es entwickelten sich schwere, weisse Dämpfe, von angenehm ätherischem Geruche, die sich in der Vorlage zu einer wasserhellen Flüssigkeit verdichteten. Das Destillat schmeckte nicht sauer, sondern war von fadem, ekelerregendem Geschmacke; es mischte sich mit Aether, Alkohol und Wasser. Der Siedepunct war bei 101°. Die Resultate der Analyse dieser Flüssigkeit veranlassten den Verf., dieselbe für einen *Phosphorsäureäther* zu halten, der aus einem Atom Phosphorsäure und drei Atomen Aether besteht. Die Entstehung des Phosphorsäure-Aethers aus dem biätherphosphorsaurem Bleioxyd wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$2(\dot{P}b\dddot{P} + 2\dot{A}e) = (\dot{P}b_2\dddot{P} + \dot{A}e) + (\dddot{P} + 3\dot{A}e).$$

Aus den von dem Verf. erhaltenen Resultaten geht hervor, dass sich der Hergang der Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf Aether und Alkohol folgendermassen darstellt: die mit diesen Körpern zerflossene oder in dieselbe eingetragene Phosphorsäure ergiebt, wenn sie mit Wasser verdünnt oder mit Basen gesättigt wird, zwei Säuren, deren Zusammensetzung im wasserfreien Zustande den Formeln:

$$C_4H_5O + PO_5$$
$$2(C_4H_5O) + PO_5$$

entspricht. Schon vor der Verdünnung mit Wasser scheint, wenn auch in geringer Menge, die Verbindung

$$2(C_4H_5O) + PO_5$$

gebildet zu werden. Bei der Verdünnung mit Wasser scheidet sich freie Phosphorsäure in sehr unbedeutender Menge aus.

XXIX.

Ueber zwei neue Verbindungen der Amylreihe.

Von

Ossian Henry.

(Journ. d. Pharm. et de Chim. XIV, 247.)

Die Arbeiten Cahours's und Balard's über das Fuselöl der Kartoffeln haben gezeigt, dass dieser Körper die Eigenschaften eines wirklichen, mit dem gewöhnlichen Alkohol isomorphen Alkohols besässe; in der neuesten Zeit war man bemüht, eine Menge von Verbindungen oder zusammengesetzte Aether zu erzeugen, die den der schon vorhandenen der Aethylreihe analog sind. In der Reihe der Schwefelverbindungen des Amyls fehlte bis jetzt das Sulfid und die Rhodanverbindung; ich bemühte mich deshalb, diese Lücke auszufüllen und wendete dazu das von Cahours bei der Bereitung der ähnlichen Verbindungen der Aethyl- und Methylreihe vorgeschlagene Verfahren an. Die erhaltenen Resultate scheinen mir der Mittheilung werth.

Amylsulfid. Destillirt man ungefähr gleiche Volumen von krystallisirtem amyl-schwefelsaurem Kali und sehr concentrirtem Zweifach-Schwefelkalium, so erhält man ausser Wasser eine gelbliche, ölartige Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist und einen starken und durchdringenden Geruch besitzt. Dieses Product ist das *Amylsulfid.*

Wird diese Verbindung zwei bis drei mal über geschmolzenem Chlorcalcium destillirt, so erhält man zwei Producte, von denen das eine bei 210—240° siedet und gelblich gefärbt ist; das zweite, dessen Siedepunct bei 240—260° liegt, erscheint in Gestalt einer schönen, gelben Flüssigkeit; beide besitzen den oben erwähnten Geruch.

Die Densität des zwischen 240—260° siedenden Amylsulfids ist bei einer Temperatur von 18—20°, gleich 0,918.

Es ist rathsam, die Destillation wegen des Steigens, in einer Retorte von hinreichender Capacität vorzunehmen, so dass das Volumen des Gemenges von amylschwefelsaurem Kali und Zweifach-Schwefelkalium nur den dritten bis vierten Theil der Retorte ausfüllt.

Beim Verbrennen mit Kupferoxyd gab mir diese Verbindung als Mittel mehrerer Analysen folgende Resultate:

Kohlenstoff	58,90
Wasserstoff	10,43
Schwefel	30,67 (durch Differenz.)

Die Berechnung giebt folgende Zahlen:

C_{10}	60	58,3
H_{11}	41	10,6
S_2	32	31,1
	103	100,0.

Rhodanamyl. Wenn man ungefähr gleiche Volumen von amylschwefelsaurem Kali und Rhodankalium, beide krystallisirt, mit einander innig mengt und das Gemenge in eine grosse Retorte bringt, die mit abgekühlter Vorlage versehen ist, so erhält man durch Erhitzen des Gemenges Wasser und eine ölartige, gelbliche Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist und einen durchdringenden Knoblauchgeruch besitzt, obgleich letzterer minder stark, als der des vorigen Productes ist; dieser neue Körper ist das *Rhodanamyl.* Wiederholt über geschmolzenem Chlorcalcium digerirt und destillirt, giebt diese Verbindung eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, die bei 170° zu sieden beginnt und deren Siedepunct bis auf 260° steigt. Der erste zwischen 195—210° übergehende Antheil ist der reichlichste; ich stellte mit demselben die Analyse durch Verbrennen mit Kupferoxyd an.

Als Mittel mehrerer Analysen erhielt ich folgende Resultate:

Kohlenstoff	56,86
Wasserstoff	8,80.

Die Theorie giebt folgende Zahlen:

C_{12}	72	55,8
H_{11}	11	8,5
N	14	10,9
S_2	32	24,8
	129	100,0.

Der zuletzt bei der Destillation übergehende Antheil wurde ebenfalls über geschmolzenem Chlorcalcium digerirt; ich erhielt bei der Destillation desselben eine farblose Flüssigkeit, die zwischen 200—240° siedete, und einen dem des ersten Productes ähnlichen, obgleich weniger unangenehmen Geruch besass.

Für die Dichtigkeit des zwischen 210—240° siedenden Rhodanamyls erhielt ich die Zahl 0,905 bei einer Temperatur von 20°.

Lässt man aus der Aethylreihe, Aethylsulfid, Mercaptan (Schwefeläthyl-Sulfhydrat) oder Rhodanäthyl mit Salpetersäure sieden, so erhält man eine Säure, die mit Basen vollkommen krystallisirte Salze giebt; diese Säure ist die *Sulfäthylschwefelsäure.*

Sein Homolog, die *Sulfomethylschwefelsäure* aus der Methylreihe wird auf ganz gleiche Weise, durch Behandeln des Mercaptans, des Sulfids oder des Rhodanürs mit Salpetersäure dargestellt.

Es ist bemerkenswerth, dass weder das Aethylsulfür, noch das Methylsulfür mit Salpetersäure ähnliche Resultate liefern.

In der Amylreihe erzeugt das Amylsulfür ebenfalls nichts, das Amylmercaptan aber giebt, mit Salpetersäure behandelt, die von Gerathewohl (d. Journ. XXXIV, 447) erhaltene *Sulfamylschwefelsäure,* welche den vorigen Verbindungen analog ist und mit den Basen sehr schön krystallisirte Salze liefert. Ich glaubte mit Recht, dass die beiden von mir erhaltenen Verbindungen ebenfalls die erwähnte Säure erzeugen müssten und ich erhielt dieselbe in der That. Durch Sättigen mit Baryt, erhielt ich *sulfamylschwefelsauren Baryt,* der beim Glühen in einem Platintiegel einen mit der Berechnung vollkommen übereinstimmenden Rückstand von schwefelsaurem Baryt liess. —

Diese noch unvollständigen Resultate hoffe ich in einer nächsten Abhandlung zu erweitern.

XXX.

Ueber die neutralen Salze der Harnsäure.

Allan und Bensch stellten (Annal. d. Chem. und Pharm. LXV, 182) folgende Verbindungen dar:

Neutrales harnsaures Kali wird erhalten, wenn man in eine verdünnte, von Kohlensäure freie Aetzkalilauge so lange in Wasser zertheilte Harnsäure einträgt, als davon aufgelöst wird; dann wird die Lösung in einer Retorte eingedampft; bei einem gewissen Grade der Concentration scheidet sich das Salz in feinen Nadeln aus; dieselben werden von der Lauge abgegossen und zuerst mit verdünntem, zuletzt mit stärkerem Alkohol gewaschen. Dieses Salz ist in Wasser leicht löslich, schmeckt alkalisch, zieht Kohlensäure aus der Luft an und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser allmählich. Es enthielt kein Krystallwasser, bei 150° wird es gelb, bei noch höherer Temperatur schwarz.

Neutrales harnsaures Natron, auf dieselbe Weise, wie das Kalisalz dargestellt, scheidet sich in sehr harten Warzen ab; es wird durch Alkohol von Aetznatron befreit. Die Analyse führt zu der Formel: NaO, $\dot{U}r + HO$.

Ein neutrales *Ammoniaksalz* der Harnsäure scheint nicht zu existiren, das Resultat der Versuche war stets ein saures Salz.

Neutrale harnsaure Talkerde. Wenn man eine kochende Lösung von essigsaurer Talkerde mit einer verdünnten Lösung von neutralem harnsaurem Kali mischt, so scheidet sich ein gallertartiger Niederschlag ab, der sich nur zum Theil in heissem Wasser löst; es lässt sich aus demselben ein saures Salz ausziehen, während Talkerdehydrat zurückbleibt. Durch schnelles Filtriren der kochenden Lösung erhält man beim Erkalten eine steife, klare Gallerte, die sich nach einiger Zeit trübt; beim Erwärmen wird dieselbe wieder flüssig und setzt erst nach längerem Sieden Talkerdehydrat ab. Aus diesem Verhalten lässt sich zwar auf die Existenz eines neutralen harnsauren Talkerdesalzes schliessen, doch gelang es dem Verf. nicht, ein solches Salz darzustellen; in der Schwerlöslichkeit der Talkerde mag wohl der Grund davon liegen.

Die neutralen Salze der Harnsäure mit Kalk, Strontian und Baryt erhält man leicht durch Kochen der wässrigen Lösungen dieser Basen mit Harnsäure; sie entstehen ferner durch Behandlung der Salze dieser Basen mit Auflösungen von neutralem Kalisalz.

Neutraler harnsaurer Kalk zeigt sich unter dem Mikroskop als undurchsichtige Körner ohne krystallinische Structur; dieses Salz löst sich in Wasser; die Lösung reagirt stark alkalisch; sie wird beim Kochen nicht zersetzt. Bei 190° zersetzt sich das Salz und wird braun. Die Resultate der Analyse führen zu der Formel:

$$CaO + C_5HN_2O_2.$$

Das Strontiansalz krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, ist in Wasser löslich, seine Auflösung reagirt stark alkalisch und scheidet mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, Harnsäure ab. Die Analyse giebt die Formel:

$$SrO + C_5HN_2O_2 + 2HO.$$

Das Barytsalz scheidet sich als schwerer, körniger Niederschlag ab, zieht leicht Kohlensäure an, löst sich ohne Zersetzung in Wasser, die Lösung reagirt stark alkalisch; dieses Salz wird bei 180° zersetzt. Die Analyse giebt die Formel:

$$BaO + C_5HN_2O_2.$$

Neutrales harnsaures Bleioxyd wird durch Zusammenbringen einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit einer ebenfalls verdünnten Lösung von neutralem harnsaurem Kali als schwerer, weisser, leicht auswaschbarer Niederschlag erhalten, der amorph ist und sich in Wasser und Alkohol nicht löst. Bei 160° zersetzt diese Verbindung sich noch nicht. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes giebt die Formel:

$$PbO + C_5HN_2O_2.$$

Die Darstellung anderer neutraler Salze mit Oxyden schwerer Metalle gelang dem Verfasser nicht.

Die Löslichkeit der harnsauren Salze in Wasser ist folgende:

1 Th. Salz erfordert Wasser zur Lösung:

		kaltes.	siedendes.
Neutrales harnsaures	Kali	44	35
Saures	„ „	790	75
Neutrales	„ Natron	77	85
Saures	„ „	1150	122
Saures	„ Ammoniak	1600	unbestimmt
Neutraler harnsaurer	Baryt	7900	2700
Saurer	„ „	unlöslich	unlöslich
Neutraler	„ Strontian	4300	1790
Saurer	„ „	5300	2300
Neutraler	„ Kalk	1500	1440
Saurer	„ „	603	276
Saure harnsaure	Talkerde	3750	160.

XXXI.

Ueber salpetersaure Talkerde und die „Alkoholate“ genannten Verbindungen.

Paul Einbrodt theilt darüber (Annal. der Chem. und Pharm. LXV, 115) folgendes mit:

Nach Graham ist es erforderlich, dass ein Salz, in welchem der Alkohol die Stelle des Krystallwassers spielt, eben so, wie der Alkohol, vollkommen wasserfrei sei. Dergleichen Verbindungen mit Salzen, die wasserfrei dargestellt werden können, wie das Chlorcalcium, die salpetersaure Talkerde, sind denkbar, weniger dagegen die der salpetersauren Talkerde, da letztere nicht wasserfrei erhalten werden kann, und sich die Krystalle derselben mit 6 At. Wasser nach Graham kaum, nach John gar nicht in absolutem Alkohol lösen; dennoch soll man aus einer Lösung des wasserhaltigen Salzes in nicht ganz wasserfreiem Alkohol Krystalle, welche 73,2 p. C. absoluten Alkohol auf 26,8 p. C. des hypothetisch trocknen Salzes enthalten, erhalten können. Nimmt man an, dass jener Alkohol, in welchem man $MgO, NO_5 + 6Aq$ löste, diesem Salz alles Wasser entzieht und die Stelle des Krystallwassers vertritt, so müsste sich zugleich ein anderer Theil des Alkohols entwässert haben. Diese Hypothese ist aber eben so unstatthaft wie jene, dass eine aus Alkohol und Wasser bestehende Flüssigkeit als Ersatzmittel für das Krystallwasser auftrete. Der Verf. stellte es sich nun zur

Aufgabe, das Alkoholat der salpetersauren Talkerde darzustellen und zu untersuchen; am Boden des Gefässes, in welchem das Präparat aufbewahrt worden war, hatte sich eine gelbe, concentrirte, wässrige Lösung gesammelt, die Krystalle waren zusammengesunken und jeder einzelne bestand nun aus einem Büschel zarter Spiesschen. Die zwischen Fliesspapier gepressten und getrockneten Büschel schmelzen beim Erwärmen ruhig, ohne dass sich die Säure zersetzte, die Zersetzung trat erst ein, nachdem längere Zeit gekocht worden war, es war bis dahin nur ein schwacher Wachsgeruch, aber kein Geruch nach Alkohol zu bemerken. Die Krystalle waren also kein Alkoholat mehr, eben so wenig wie das gewöhnliche Salz mit 6 At. Wasser, da diess nach Berzelius schneller, als irgend ein andres Salz, an der Luft feucht wird. Ein anderer genauerer Versuch, bei welchem eine gewisse Menge des getrockneten Salzes, bis zum Erscheinen rother Dämpfe in einem gewogenen Retörtchen erhitzt wurde, lehrte, dass von dem Alkoholat das gewöhnliche Hydrat mit 6 Atomen Wasser zurückgeblieben war; dieses Salz zeigte jedoch einige neue Eigenschaften. ***Das gewöhnliche Salz*** $MgO, NO_5 + 6Aq$ krystallisirt in vierseitigen, rhombischen Säulen, die mit einer schiefen Fläche entscheitelt sind; es zerfliesst an der Luft schneller, als jedes andere Salz und verliert bei der Schmelzhitze des Bleies 5 At. Wasser, während das einfach gewässerte, zurückbleibende Salz bei dieser Temperatur in geschmolzenem Zustande, ohne Zersetzung, erhalten werden kann. Das aus dem *Alkoholat* erhaltene Salz krystallisirt in Nadeln, die sich unter dem Mikroskop als sehr lange Parallellepipeda mit *genau quadratischer Basis* erweisen. Dieses Salz zerfliesst nur in sehr feuchter Luft. Beim Abdampfen verliert es einen Theil seiner Säure, ehe noch das fünfte Atom Wasser entfernt ist. Der Verf. glaubt nicht, eine allotropische Varietät des Salzes erhalten zu haben, da Alles darauf zu deuten scheint, dass die älteren Angaben über die Eigenschaften desselben ungenau sind. Aus diesen Versuchen schliesst der Verf., dass sich unmöglich ein Alkoholat der salpetersauren Talkerde bilden könne, wenn man sich diese Verbindung als aus trocknem Salze und aus absolutem Alkohol bestehend denke.

Ueber die Alkoholate im Allgemeinen scheinen folgende Umstände der Beachtung werth. Alle fünf Salze, die Graham mit

Alkohol verbinden konnte, sind in hohem Grade hygroskopisch; es war ferner der angewendete Alkohol nicht wasserfrei; es ist daher möglich, dass ein geringer Wassergehalt für die Darstellung der Alkoholate nothwendig ist. Beruht der Vorgang in allen Fällen darauf, dass sich zuerst zarte Krystalle eines Hydrates bilden, so werden alle Alkoholate analog demjenigen der salpetersauren Talkerde zusammengesetzt sein und als blosse Gemenge aufhören, eine besondere Classe anomaler Verbindungen abzugeben. Schon die von Graham gefundene Zusammensetzung spricht wider ihre Selbständigkeit. Er bestimmt den Procentgehalt an Alkohol im Alkoholat von:

CaCl	zu 59;	demnach die Formel	$4CaCl$	$+7C_4H_6O_2$
MnCl	„ 47,9;	„ „ „	$4MnCl$	$+5$ „ „ „
ZnCl	„ 15;	„ „ „	$4ZnCl$	$+1$ „ „ „
CaO, NO_5	„ 41,5;	„ „ „	$4Ca, NO_5$	$+5$ „ „ „
MgO, NO_5	„ 73,2;	„ „ „	$2MgO, NO_5$	$+9$ „ „ „

XXXII.

Ueber Furfurol.

Von

J. W. Döbereiner.

Fownes's und Cahours's höchst interessante Beobachtungen über das chemische Verhalten des bereits vor 28 Jahren entdeckten Furfurols haben sich bei Wiederholung der, von diesen Naturforschern damit angestellten Versuche vollkommen bestätigt.

Ich nannte das neue Product *künstliches Ameisenöl*, weil ich es bei der künstlichen Darstellung der Formicylsäure durch Behandlung des Zuckers mit verdünnter Schwefelsäure und Manganhyperoxyd erhalten hatte. Jetzt würde ich es lieber *Saccharol* nennen, weil es 1) zuerst aus dem Zucker entstanden ist und weil sich dann 2) seine Bildung durch die Formel

$$5C_6H_6O_6 - 18HO = 2C_{15}H_6O_6$$

ausdrücken liess. Doch der Name Furfurol ist auch passend

Aufgabe, das Alkoholat der salpetersauren Talkerde darzustellen und zu untersuchen; am Boden des Gefässes, in welchem das Präparat aufbewahrt worden war, hatte sich eine gelbe, concentrirte, wässrige Lösung gesammelt, die Krystalle waren zusammengesunken und jeder einzelne bestand nun aus einem Büschel zarter Spiesschen. Die zwischen Fliesspapier gepressten und getrockneten Büschel schmelzen beim Erwärmen ruhig, ohne dass sich die Säure zersetzte, die Zersetzung trat erst ein, nachdem längere Zeit gekocht worden war, es war bis dahin nur ein schwacher Wachsgeruch, aber kein Geruch nach Alkohol zu bemerken. Die Krystalle waren also kein Alkoholat mehr, aber so wenig wie das gewöhnliche Salz mit 6 At. Wasser, da dieses nach Berzelius schneller, als irgend ein andres Salz, an der Luft feucht wird. Ein anderer genauerer Versuch, bei welchem eine gewisse Menge des getrockneten Salzes, bis zum Erscheinen rother Dämpfe in einem gewogenen Retörtchen erhitzt wurde, lehrte, dass von dem Alkoholat das gewöhnliche Hydrat mit 6 Atomen Wasser zurückgeblieben war; dieses Salz zeigte jedoch einige neue Eigenschaften. ***Das gewöhnliche Salz*** MgO, NO_5 + 6Aq krystallisirt in vierseitigen, rhombischen Säulen, die an einer schiefen Fläche entscheitelt sind; es zerfliesst an der Luft schneller, als jedes andere Salz und verliert bei der Schmelzhitze des Bleies 5 At. Wasser, während das einfach gewässerte, rückbleibende Salz bei dieser Temperatur in geschmolzenem Zustande, ohne Zersetzung, erhalten werden kann. Das ***Alkoholat*** erhaltene Salz krystallisirt in Nadeln, die sich dem Mikroskop als sehr lange Parallellepipeda mit gerader ***dratischer Basis*** erweisen. Dieses Salz zerfliesst feuchter Luft. Beim Abdampfen verliert es eine Säure, ehe noch das fünfte Atom Wasser laubt nicht, eine allotropische ben, da Alles darauf zu ben über die Eigensch Versuchen schli olat der salp diese Verbi hol besteh Ueber di e der

weil es in grösster Menge aus Kleie gewonnen werden kann, wenn man diese mit Schwefelsäure und Wasser in dem von Cahours empfohlenen Verhältnisse destillirt. Zucker, Amylon und fichtene und eichene Sägespäne allein einer gleichen Behandlung unterworfen lieferten auch mir kein Furfurol*).

Am meisten interessirte mich das von Fownes beobachtete Verhalten des Furfurols gegen Ammoniak und die Umwandlung des Furfurolamids in eine sehr mächtige organische Salzbasis.

Das Ammoniak reagirt in der That so ausgezeichnet auf das Furfurol, dass es fast die kleinste Menge des letztern in einer wässrigen Auflösung anzeigt, und als Amid ausscheidet, besonders wenn man die Mischung etwa 24 Stunden lang an einem kühlen Orte stehen lässt und sie einigemal umrührt. Dieses Verhalten machte es mir möglich, das Furfurol aus dem wässrigen Kleiendestillat ohne alle Mühe auszuscheiden und das dadurch gebildete Furfurolamid zur Darstellung des Furfurols und des Furfurins zu benutzen.

---

*) Bei der Destillation der Sägespäne von Eichenholz mit verdünnter Schwefelsäure und Manganhyperoxyd wird bloss Ameisensäure — und zwar in bedeutender Menge — aber kein Furfurol gebildet. Diese Erscheinung — das Auftreten der genannten Säure — erinnerte mich an eine Beobachtung des Kammerherrn von Gersdorf aus Weimar. Derselbe erzählte mir, dass die Luft der noch leeren Schubladen einer neuen Commode von Eichenholz immer stark nach Ameisensäure rieche, und ersuchte mich, die Ursache dieser Erscheinung zu erforschen. Ich überzeugte mich persönlich von der Richtigkeit dieser Beobachtung und schlug darauf Herrn v. Gersdorf, der damals eifrigst meine academischen Vorträge besuchte und selbst fleissig chemicalirte, vor, in die leeren Schubladen etwa 1 Quentchen Kalkhydrat auf Papier ausgebreitet zu legen und diesen mehrere Wochen lang darin verschlossen zu erhalten. Nach 4 oder 5 Wochen wurde genanntes Hydrat untersucht und da zeigte es sich denn, dass etwas mehr als die Hälfte desselben theils mit Kohlensäure, theils mit Ameisensäure beladen war: letztere offenbarte sich sehr deutlich durch ihre eigenthümliche Reaction auf salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxydul, so dass ihre Gegenwart keinen Augenblick bezweifelt werden konnte. Aber woraus entstanden diese Säuren? bildeten sie sich durch die oxydirende Thätigkeit der Luft aus der Gerbsäure oder dem Holze oder einer andern Substanz, womit der Verfertiger der Commode das Holz vielleicht getränkt hatte? Ich kann diese Frage zur Zeit noch nicht beantworten, will aber an Redtenbacher's Erfahrung erinnern, nach welcher auch feuchte Tannennadeln beim Verwesen Ameisensäure exhaliren.

Das aus dem Furfurolamid durch Destillation desselben mit verdünnter Salzsäure und Chlorcalcium dargestellte Furfurol besitzt nicht allein den Geruch des Cassiaöls, sondern auch die starke lichtbrechende Kraft des letztern und erhält sich, wenn es mit Wasser bedeckt ist, lange Zeit unverändert.

Wendet man zur Zersetzung des Amids concentrirte Salzsäure (1,13 spec. Gew.) und diese im Ueberschusse an, so gewahrt man bei nachheriger Destillation des Gemisches eine höchst überraschende Erscheinung: der Dampf des Furfurols erscheint dann nämlich nicht farblos, sondern so intensiv violettfarbig wie der des Jods und man erhält nun ein Destillat von gleicher Farbe, welches aber sehr schnell zersetzt wird, indem sich eine grosse Menge kohliger Substanz theils in Häutchen, theils in Flocken ausscheidet und salzsäurehaltiges Furfurol zurückbleibt. Rectificirt man dieses nach seiner Vermischung mit gebrannter Magnesia, so erscheint es wieder rein, aber sehr vermindert und man muss daher bei der Darstellung des Furfurols aus seinem Amide immer nur verdünnte Salzsäure, und diese selbst nie im Ueberschuss anwenden, wenn man allen Verlust vermeiden will.

Fownes's Furfurin, welches durch Behandlung des Furfurolamids mit sehr verdünnter Kalilauge gewonnen wird, ist in Beziehung auf seine Natur und Reaction in der That als das Prototyp aller künstlichen, sauerstoffhaltigen Pflanzenbasen zu betrachten, denn es reagirt stark alkalisch, verbindet sich sogar mit Kohlensäure und bildet als Chlorid mit den Chloriden des Platins, Iridiums, Palladiums und Goldes krystallisirbare Doppelsalze.

Auch Cahours's „*Thiofurol*“ (Schwefeldieböl!) stellte ich dar, und es gelang mir, aus den Destillationsproducten desselben die mit dem Farbenspiel der Diamanten glänzenden, prismatischen Krystalle, das $C_{18}H_8O_4$, zu gewinnen. Will man diese Krystalle so schön erhalten, wie sie immer nur im ersten Krystallisationsprocess auftreten, so darf man sie nicht zum zweiten Male in Alkohol auflösen, sondern bloss damit abspülen, und dann in warmer Luft trocken werden lassen. Uebrigens verdient dieser Körper noch näher untersucht zu werden, denn ich glaube wahrgenommen zu haben, dass er sich ebenfalls mit Ammoniak zu einem Amid verbindet, welches von ganz anderer Natur als das Furfurolamid ist.

XXXIII.

Auffindung von Chloroform im Blute.

Prof. Dr. Ragsky sprach in der Versammlung von Freunden der Naturwissenschaften am 28. December 1847 über eine neue von ihm entdeckte Methode, das Chloroform im Blute nachzuweisen (Ber. über die Mittheilungen von Freunden der Naturwissenschaften. 3. Bd. S. 482). Er erwähnte, dass wenige Tropfen dieser Substanz schon hinreichen, um eine Narkose hervorzurufen. Diese wenigen Tropfen mischen sich mit den 30 Pf. Blut im menschlichen Organismus und die Aufgabe, sie darin durch chemische Reagentien nachzuweisen ist daher jedenfalls eine schwierige. Das Chloroform C_2HCl_3 wird in der Glühhitze zersetzt in Kohle, welche sich abscheidet, Chlorwasserstoff und Chlor. Auf dieser Eigenschaft des Chloroforms beruht die neue Methode der Untersuchung.

Man muss von dem zu untersuchenden Blute wenigstens eine Unze haben; dasselbe soll möglichst schnell, nachdem es aus dem Organismus abgeschieden ist, untersucht oder doch in ein wohlverschlossenes Gefäss gebracht werden, um das Verdunsten zu verhindern. Zur Untersuchung selbst bringt man es in eine Flasche, die mit einem Korkstöpsel verschlossen wird, in welche ein knieförmig gebogenes Glasrohr eingekittet wird. Dieses Rohr wird an seinem horizontalen Arme an irgend einer Stelle etwas dünner ausgezogen, und daselbst während der Operation mittelst einer Weingeistlampe stets rothglühend erhalten. In das Ende des Rohres bringt man einen mit Amylumkleister, dem etwas Jodkalium zugesetzt worden ist, bestrichenen Papierstreifen. Die Flasche wird nun in ein Wasserbad gesetzt und das Wasser zum Sieden gebracht. Dabei verdampft das Chloroform, muss durch die glühende Stelle der Glasröhre streichen und wird hier in der angegebenen Weise zersetzt. Das am Ausgange der Röhre befindliche Jodkalium wird durch das Chlor und die Chlorwasserstoffsäure zerlegt und Jod frei gemacht, welches das Amylum des Papierstreifens sogleich blau färbt.

Um den Beweis herzustellen, dass ohne vorhergegangene *Narkose* mit Chloroform die angegebene Reaction nicht eintrete,

untersuchte Hr. Professor Ragsky das Blut von verschiedenen kranken und gesunden Personen; das Resultat war stets ein negatives. In der That kann sich auch keine jener Substanzen, die die Zersetzung des Jodkaliums bewirken würden, als Chlor, Untersalpetersäure, salpetrige Säure, Ozon, aus dem Blute entwickeln.

Durch fernere Versuche wurde nachgewiesen, dass auf diese Weise $\frac{1}{100000}$ des Chloroforms im Blute noch deutlich erkannt werden könne, eine Genauigkeit, die hier vollkommen genügend erscheint. Durch die Stärke der Reaction kann endlich approximativ die Quantität des eingeathmeten Chloroforms bestimmt werden.

Hinsichtlich der durch das Chloroform hervorgebrachten Narkose selbst bemerkte Hr. Professor Ragsky, dass sie nachhaltiger sei als die durch Aether hervorgerufene, was wohl durch den höheren Siedepunct dieser Substanz (60°, beim Aether dagegen 36°) erklärlich werde. Er ist der Ansicht, dasselbe werde wohl bei einzelnen Fällen in Anwendung kommen, im Allgemeinen jedoch den Aether nicht verdrängen; zwar hat es den Vorzug eines angenehmeren Geschmackes und Geruches, dagegen fühlt man sich nach der Narkose mehr abgespannt und ermattet als nach der Narkose mit Aether. Endlich kommt hier doch auch der Preis zu berücksichtigen; ein Pfund Chloroform kostet 30 fl. C. M., ein Pfund Aether etwa 1 fl.

Der muthmassliche Grund der Narkose ist nach Hrn. Prof. Ragsky in Folgendem zu suchen: die meisten organischen Massen enthalten viel Wasser, so z. B. findet man in der Lunge, Leber u. s. f. 75 p. C. desselben. Der Aether, das Chloroform werden vom Blute aufgenommen und überall hingebracht, die Dämpfe dieser Substanzen, die eine weit höhere Tension haben als die Wasserdämpfe, verdrängen die letzteren theilweise, und der erhöhte Druck, den sie ausüben, scheint die eigentliche Veranlassung der Narkose zu sein.

Noch erwähnte Herr Professor Ragsky, dass man sich bei dem hohen Preise des Chloroforms vor Verfälschungen in Acht zu nehmen habe. Im reinen Zustande ist dasselbe wasserklar und darf auch in der Kälte nicht trübe werden, es hat einen entschiedenen Obstgeruch, ist im Wasser schwer löslich

(1 Theil in 100 Theilen) und sinkt darin als klarer Tropfen zu Boden. Diese Probe hält es nicht aus, wenn es mit Weingeist verunreinigt ist.

XXXIV.

Wassergehalt des phosphorsauren Natrons.

Von

R. F. Marchand.

Der gewöhnlichen Annahme, welche bereits Clark vor 21 Jahren ausgesprochen hat, entgegen, dass nämlich das gewöhnliche phosphorsaure Natron 25 Aequivalente Wasser enthalte, von denen es 24 Aequiv. bei gelinder Hitze, das letzte erst bei Glühhitze fahren lasse, glaubte Malaguti annehmen zu müssen, dass das Salz 27 Aequiv. Wasser enthalte. Malaguti hatte gefunden, dass das unverwitterte Salz 64,25 % Wasser im Ganzen enthielte (Journ. XXVII, 91) und führt dabei einen Versuch von Clark an, welcher selbst beim Glühen des Salzes einen Verlust von 64,14 % erhalten habe (Schweiggers Journ. 57, 435). Dabei wurde indessen verschwiegen, dass Clark ausserdem ein besser getrocknetes, doch vor aller Verwitterung geschütztes Salz untersuchte, in dem nur 62,99 % und ein zwischen Fliesspapier gepresstes und zerklopftes, in welchen 62,5 % Wasser enthalten waren. Berzelius hatte 62 % und Graham 62,9 % Wasser durch Glühhitze ausgetrieben. — Bald nachdem Malagutis Angabe bekannt geworden, stellte Herr Chodnew in meinem Laboratorium Versuche über die Zusammensetzung des phosphorsauren Natrons an; was den Wassergehalt betrifft, so fand er denselben bei 10 Versuchen niemals höher als 63 %; meist ein wenig niedriger. Zu diesen Resultaten ist auch Herr Fresenius gelangt, bei einer Analyse dieses Salzes (Liebigs Annalen 48, 115); er fand 62,67 %.

Berzelius hält es für möglich, dass die Angaben Malagutis dennoch richtig sein können, da dieser vielleicht sein Salz in der Kälte habe anschiessen lassen, und dieses dann

mehr Wasser habe aufnehmen können. Setterberg fand, dass arseniksaures Natron, bei 0° krystallisirt, 27 Aequiv. Wssser enthalte, ganz übereinstimmend mit Malagutis Angabe für das phosphorsaure Salz. Obschon Malaguti wahrscheinlich diese Bereitungsweise angegeben haben würde, so war es doch noch übrig, diesen Umstand zu prüfen.

Zunächst untersuchte ich altes, vor mehr als 6 Jahren dargestelltes, phosphorsaures Natron, welches in vollkommen glänzenden und durchsichtigen Krystallen ausgesucht wurde. Jedes obere, verwitterte Theilchen wurde sorgfältigst entfernt. Die Krystalle wurden ungepulvert angewendet.

0,415 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,1533 Grm. festen Rückstand oder 36,93% und verloren 63,07% Wasser.

0,980 Grm. gaben 0,3617 Grm. festen Rückstand, oder 36,90% und 63,1% Wasser. Die Berechnung giebt 62,68% Wasser. 26 Aequiv. Wasser würden 63,60% Wasser geben.

Das Salz wurde darauf in Wasser von 10° gelöst, und die fast concentrirte Lösung einer Temperatur von 0° sich selbst überlassen. Das äussere Ansehen der erhaltenen Krystalle war durchaus das der gewöhnlichen. Sie wurden von der Mutterlauge getrennt, diese etwas eingedampft und wieder der Temperatur von 0° ausgesetzt, worauf den vorigen ganz ähnliche Krystalle erhalten wurden.

Die zuerst angeschossenen Krystalle wurden zwischen kaltem Fliesspapier gepresst, zerrieben und nochmals unter der Presse stark ausgepresst; sie mussten daher wohl noch etwas Feuchtigkeit zurückhalten.

1,3253 Grm. gaben 0,4885 Grm. Rückstand oder 36,86% und 63,14% Wasser.

Das Salz blieb einige Stunden zwischen Papier liegen, wurde dann sehr fein gerieben und nochmals stark ausgepresst.

2,170 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,806 Grm. oder 37,14% und 62,86% Wasser.

2,2577 Grm. wohlerhaltene Krystalle, welche zwischen Fliesspapier in einem kalten Zimmer gelegen hatten, wurden zerrieben, gepresst und schwach geglüht; sie verloren 1,355 Grm. oder 60,02%. Darauf heftig geglüht verloren sie noch 0,059 Grm. oder 2,66%; im Ganzen 62,68% Wasser.

Das bei der zweiten Krystallisation angeschossene Salz wurde

zwischen kaltem Papier stark ausgepresst, im kalten Mörser zerrieben und nochmals gepresst.

2,234 Grm. hinterliessen 0,824 Grm. Rückstand beim Glühen, oder 36,88%; 63,12% Wasser.

Endlich wurden die zwischen Fliesspapier in einem kalten Zimmer aufbewahrten Krystalle, welche bei 0° angeschossen waren, und vollkommen durchsichtig geblieben waren, untersucht.

1,5128 Grm. hinterliessen 0,5570 Grm. Rückstand, 36,81% und 63,19% Wasser.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass das gewöhnliche phosphorsaure Natron, übereinstimmend mit den früheren Versuchen von Clark, Graham, Fresenius 25 Aequiv. Wasser enthält, und dass wahrscheinlich keine Verbindung mit 27 Aequiv. Wasser existirt, die dem bei 0° krystallisirten, von Setterberg untersuchten, arseniksauren Salze entspräche.

XXXV.

Colorimetrische Kupferprobe.

Herr Alois Edler von Hubert theilte der Versammlung von Freunden der Naturwissenschaften in Wien (Berichte 4. Bd.) folgende ***Beschreibung eines neuen Verfahrens, um den Kupfergehalt von Legirungen und Erzen*** schnell und sehr nahe annähernd zu bestimmen, mit.

Der französische Chemiker Jacquelain legte am 8. Juni 1846 der Akademie der Wissenschaften in Paris die Resultate eines neuen Verfahrens vor, um den Kupfergehalt von Legirungen und Erzen schnell und genau zu ermitteln. Sein Verfahren gründet sich auf colorimetrische Vergleichung der blauen Farbenschattirungen gleich dicker Schichten der zu prüfenden kupferhaltigen, ammoniakalischen Probeflüssigkeit mit einer dem Kupferhalte nach bekannten und ebenfalls mit Ammoniak im Ueberschuss versetzten Normalflüssigkeit; gibt man zur Probeflüssigkeit destillirtes Wasser zu bis zur vollkommenen Gleichheit der blauen Farbennuance mit der Normalflüssigkeit, so berechnet sich leicht

aus der Menge des dazu angewendeten Wassers die Kupfermenge der zu prüfenden Legirungen oder Erze.

Obgleich die Prinzipspriorität, worauf sich dieses Verfahren gründet, nicht dem obengenannten französichen, sondern dem deutschen Chemiker Heine zukommt, indem dieser viel früher eine ähnliche Methode bekannt gemacht hatte, so gebührt doch ersterem das Verdienst, dieser Methode jenen Grad von *Genauigkeit, schneller Ausführung* und die *Anwendung* auf die Untersuchung jeder kupferhaltigen Substanz verliehen zu haben, die man bei dem Verfahren von Heine vermisst.

Die Methode von Heine besteht darin durch Auflösung von chemisch-reinem Kupfer in Salpetersäure, in bestimmten steigenden Mengen, Zugabe von Ammoniak im Ueberschuss und Verdünnung mit abgemessenen Quantitäten destillirten Wassers sich eine Reihe von Probeflüssigkeiten von verschiedener blauer Farbe zu bereiten, die in gut verstopften, gleich grossen, starken und weiten Gläsern von einerlei Farbe und Glasmasse aufbewahrt werden.

Verändert man die zu untersuchende kupferhaltige Flüssigkeit, die früher mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt wurde, in eben denselben Gläsern, in welchen die Probeflüssigkeiten enthalten sind, so lange mit destillirtem Wasser, bis sie irgend einer Probeflüssigkeit der blauen Farbe nach entspricht, so lässt sich *ziemlich sicher* aus der Farbe der erhaltenen Lösung und der Quantität des zugegebenen Wassers der Kupfergehalt bestimmen.

Diese Methode eignet sich allerdings zur Kupferbestimmung solcher Legirungen und Erze, die wenig Kupfer enthalten und insbesondere zur Prüfung der Kupferschlacken, indem die dadurch erhaltenen, lichteren blauen Färbungen der Lösungen leicht eine Vergleichung der Farbenuancen mit den Probeflüssigkeiten gestatten; sie passt aber nicht, sobald die zu untersuchenden Legirungen und Erze reich an Kupfer sind, indem bei sehr dunkelblau gefärbten Schattirungen das Auge nicht mehr im Stande ist die Gleichheit derselben zu bestimmen, ein Uebelstand, der durch die colorimetrische Probe gänzlich aufgehoben wurde.

Das Verfahren von Jacquelain besteht darin sich eine ein- für allemal bestimmte Normalflüssigkeit zu bereiten, durch Auflösung von 0,5 Grammen chemisch reinen Kupfers in schwacher

Salpetersäure, Zugabe von Ammoniak im Ueberfluss und Verdünnung mit destillirtem Wasser, bis das Ganze bei der Temperatur von + 10°, 1 Liter (= 1000 Kubik-Centimeter) beträgt. Man filtrirt nur einen beliebigen Theil dieser Flüssigkeit, und bringt mittelst einer Pipette 5 K. C. derselben in die eine kurze Röhre, die alsdann zugeschmolzen wird, damit die Nuance der Normalflüssigkeit nicht geändert werde. Da nun 1000 K. C. 0,5 Kupfer entsprechen, so hat man das Verhältniss 5 : 0,0025. Man löst nun die zu untersuchende Legirung oder das Kupfererz in Salpetersäure, versetzt die Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss und verdünnt sie mit destillirtem Wasser, bis das Ganze bei der obenerwähnten Temperatur von + 10° 200 K. C. oder nach Bedarf 150, 100 oder 50 K. C. beträgt.

Man nimmt von der auf ein gewisses Volum gemessenen Probeflüssigkeit wieder 5 K. C., bringt sie mit der Pipette in die lange, in Ganze und Zehntel K. C. graduirte Röhre, indem man früher dieselbe mit einem Wischer von unten nach oben gut ausgewischt hat, und verdünnt sie mit destillirtem Wasser bis zur Gleichheit der blauen Farbenschattirung mit der Normalflüssigkeit. Die drei Röhren müssen von einem und demselben weissen Glase, von gleichem inneren und äusseren Durchmesser sein, und vom Boden aus bis zum Theilstrich 5 K. C. messen, weshalb sie auch aus einem und demselben Stücke eines längeren Rohres verfertiget werden. Die Beurtheilung der gleichen Farbennuancen geschieht einfach, indem man beide Röhren vor einen Bogen weissen Papieres hält, wodurch die blaue Farbe deutlicher hervortritt. Man notirt die Menge des zur Gleichheit der Farbennuancen angewendeten Wasser, fügt die 5 K. C. noch dazu und berechnet leicht daraus die Kupfermenge der zu untersuchenden Legirungen oder Erze.

Arbeitet man mit 1 Grm. 0,02 und auch 0,01 Kupfer, so beträgt die Genauigkeit der Probe nach Jacquelain 0,003 und auch 0,002, wenn man sich eines Schirms bedient, der mit einer Oeffnung von 2 Millimetern versehen ist und die Beurtheilung in der Art geschieht, dass man das Licht auf die in geeigneter Lage gegen dasselbe vor einen Bogen weissen Papiers befindlichen 2 Röhren einfallen lässt, und nur durch die kleine Oeffnung auf dieselben hinsieht, wodurch das Auge geschützt vor

dem Einfluss des zerstreuten Lichts den geringsten Unterschied der Farbennuancen anzugeben im Stande ist.

Ich habe durch viele Versuche mich überzeugt, dass die Genauigkeit ohne Anwendung des Schirms, durch die blosse Beurtheilung vor einem Bogen weissen Papiers mit Sicherheit auf 0,006 bei 2 Grm. des angewendeten Kupfererzes gebracht werden kann, eine Grösse, die bei Kupferproben im Allgemeinen gar nicht in Anschlag gebracht werden darf.

Hat man es mit an Kupfer reicheren Legirungen und Erzen zu thun, so misst man die Probeflüssigkeit gewöhnlich auf 200 K. C., weil in diesem Falle die Probeflüssigkeit immer dunkler als die Normalflüssigkeit ausfallen wird; bei armen zu untersuchenden Substanzen, wo die mit Ammoniak im Ueberschusse versetzte Lösung eine schwächere, blaue Farbe als die Normalflüssigkeit zeigt, wird man gehalten sein, die Probeflüssigkeit auf 150, 100 oder auch 50 K. C. zu messen, was leicht durch gelindes Abdampfen derselben geschieht; damit die Probeflüssigkeit eine noch deutlichere blaue Färbung besitze, wird die Vergleichung der Farbennuancen schärfer vorgenommen werden können. Bei der Bestimmung des Kupfergehaltes armer Legirungen und Erze wird man 5 K. C. der auf 150, 100, oder 50 K. C. gemessenen Probeflüssigkeit in die zweite kurze Röhre bringen, während man 5 K. C. der vorräthigen Normalflüssigkeit in die längere, graduirte bringt, und diese nur bis zur Gleichheit der Nuancen mit destillirtem Wasser verdünnt und abermals aus der angewendeten Menge Wassers die Menge des Kupfers berechnet. Auf diese Art habe ich die Hälfte sämmtlicher Erze und Hüttenproducte des Aerarial-Kupferbergwerkes zu Agordo im Venezianischen bestimmt, und führe als Beleg des Verfahrens zwei Beispiele an.

I.

2 Grammen des reichsten Kieses, die auf analytisch-quantitativem Wege durch Berechnung aus dem Kupferoxyde 0,206 Kupfer, somit 10,3 p. C. Kupfer ergaben, wurden in Salpetersäure aufgelöst, mit Ammoniak versetzt und auf 200 K. C. gemessen; 5 K. C. davon verlangten zur Verdünnung bis zur Gleichheit der Farbennuancen mit der Normalflüssigkeit 5,4 K. C., somit:

$$5 : 10{,}4 = 0{,}0025 : x$$

$$x = 0{,}0051$$

und um das gesammte Kupfer zu berechnen:

$$5 : 200 = 0{,}0051 : x$$
$$x = 0{,}204$$

und da 2 Grammen eingewogen wurden:

$$2 : 0{,}204 = 100 : x$$
$$x = 10{,}2\,\%\ \text{Kupfer.}$$

II.

2 Grammen des bleiischen Kieses, deren Kupfermenge analytisch-quantitativ = 0,0599, daher der Procentgehalt = 2,995 gefunden wurde, wurden eben so behandelt; die auf 150 K. C. gemessene Flüssigkeit zeigte eine lichtere Farbe als die Normalflüssigkeit; 5 K. C. der Normalflüssigkeit brauchten zu ihrer Verdünnung bis zur Gleichheit der Nuancen mit der Probeflüssigkeit 1,3 K. C.; demnach

$$6{,}3 : 5 = 0{,}0025 : x$$
$$x = 0{,}00198,$$

um sämmtliches Kupfer zu berechnen:

$$5 : 150 = 0{,}00198 : x$$
$$x = 0{,}0507$$

und da 2 Grammen eingewogen wurden:

$$2 : 0{,}05952 = 100 : x$$
$$x = 2{,}976\,\%\ \text{Kupfer.}$$

In so weit stimmt die Genauigkeit der colorimetrischen Probe mit der auf analytisch-quantitativem Wege erzielten. Um nun die Grenzen ersichtlich zu machen, innerhalb welcher bei schneller Beurtheilung der Farbennuancen, ohne Anwendung des Schirmes die hierbei möglichen Fehler schwanken können, habe ich mehrere Versuche angestellt, deren Resultate ich ebenfalls vorlege.

Ich bereitete mir 4 Auflösungen im Halte von 0,1, 0,2, 0,3 und 0,4 chemisch reinen Kupfers, welche sämmtlich auf 200 K. C. gemessen wurden; ich behielt die eine Auflösung mit 0,1 Kupfergehalt als Normalflüssigkeit, welche mit der früher erwähnten mit 0,5 Grammen Kupfer und auf 1000 K. C. gemessen identisch ist. Ich nahm nun 5 K. C. der Probeflüssigkeit mit dem Halte von 0,2 Kupfer und gab in der langen graduirten Röhre destillirtes Wasser zu bis zur Gleichheit der Farbennuancen und blieb bei 4,8 K. C. stehen; somit ergiebt sich:

$$5 : 9{,}8 = 0{,}0025 : x$$
$$x = 0{,}0049$$

ferner

$$5 : 200 = 0{,}0049 : x$$
$$x = 0{,}196$$

ich bestimmte daher den Kupfergehalt statt 0,2 mit 0,196, somit fehlte ich um 0,004.

Da ich nun bei der Zugabe des destillirten Wassers um 2 Zehntel weniger zugab, da ich 10 K. C. gerade hätte anwenden müssen, um 0,2 Kupfer herauszubringen, so ergiebt sich daraus, dass der Fehler bei jedem Zehntel Wasser, um das ich mehr oder weniger zugebe, 0,002 der in der Lösung enthaltenen Kupfermenge beträgt; und dass daher die angewendeten Volumina Wasser proportional sind den Kupfererzen.

Dieselben Versuche stellte ich mit den zwei anderen Flüssigkeiten im Halte von 0,3 und 0,4 Kupfer, und fand, dass die Fehler sich gleich und constant blieben. Da man bei blosser Beurtheilung ohne Schirm und einiger Uebung selten um 3 Zehntel fehlen kann, so ergäbe sich hieraus eine Differenz, von 0,006, eine Grösse, die bei Kupferproben ebenfalls gar nicht in Betracht zu ziehen ist.

Anmerkungen.

Die colorimetrische Probe erfordert jedenfalls eine vorläufige, qualitative Analyse der zu untersuchenden Legirungen oder Erze, indem gewisse Metalle, deren Oxyde im Ueberschuss von Ammoniak löslich sind und mit demselben gefärbte Lösungen geben, die so eben erwähnte Probe nicht zulassen. Für die am häufigsten vorkommenden Metalle, deren Oxyde durch Ammoniak entweder vollständig gefällt werden oder mit demselben farblose Lösungen geben, ist diese Probe geeignet; eine Ausnahme machen jedoch Nickel, Kobalt, Mangan, Chrom und Platin. Hat man sich nun durch eine qualitative Voruntersuchung von der Gegenwart eines oder des andern dieser Metalle überzeugt, so geschieht die Trennung derselben vom Kupfer nach Jacquelain auf eine einfache Art, wodurch die Ausführung und Genauigkeit der Probe gar nicht leidet und worüber in der Abhandlung von Jacquelain das Nöthige angeführt wird.

Was den hermetischen Verschluss der Normalflüssigkeit betrifft, so habe ich 5 K. C. derselben durch 4 Tage in der einen kurzen Röhre offen stehen gelassen, und verglich dann die

Nuance derselben mit 5 K. C. einer und derselben Normalflüssigkeit, die in der andern gut verkorkten Röhre aufbewahrt wurden und konnte nicht den geringsten Unterschied in der Nuance der beiden bemerken, so dass bei dem Umstande, dass die Bereitung der Normalflüssigkeit nicht mehr als 10 Minuten in Anspruch nimmt, und deshalb man sich dieselbe jedesmal von Neuem bereiten kann, als man eine Reihe von Proben vornimmt, der hermetische Verschluss der Röhre entbehrlich wird, wenn man gerade nicht im Besitze eines Gebläses ist, um die Röhre an ihrem oberen Ende zuzuschmelzen. Bei Bestimmung der Kupferhälte der Agorder Erze und Hüttenproducte filtrirte ich die ammoniakalische Flüssigkeit von dem durch Ammoniak gefällten Eisenoxyde ab, süsste dasselbe mit heissem Wasser aus, bis das Aussüsswasser farblos erschien. Allein das so gefällte Eisenoxyd enthält immer hartnäckig eine bei analytischer, quantitativer Bestimmung des Kupfers nicht zu vernachlässigende Menge Kupfer, wovon man sich leicht dadurch überzeugt, dass man das ausgesüsste Eisenoxyd nochmals in wenig verdünnter Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure auflöst, die Lösung wieder mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und den Niederschlag sich vollständig absetzen lässt. Die Flüssigkeit erscheint, und zwar nach dem grösseren oder geringeren Eisengehalt mehr oder minder blau gefärbt. Ich überzeugte mich durch einen Versuch von der Grösse des Verlustes, den man erleidet, wenn man den Kupferhalt bei einmaliger Fällung des Eisenoxyds durch Ammoniak bestimmt und fand, dass die Kupfermenge so gering ist (0,007 bei 2 Grammen der angewendeten an Eisen sehr reichen Erze und Hüttenproducte), dass sie bei Kupfergruben, wo wenig Eisen vorhanden ist, vernachlässigt werden kann, wodurch zugleich das Abdampfen der nun mehr diluirten Flüssigkeit erspart wird, die durch die wiederholte Auflösung des Eisenoxyds, Fällung mit Ammoniak und Aussüssen bedeutend vermehrt und nothwendig wieder eingerechnet werden müsste.

Was den Zeitaufwand betrifft, so kann man in einem Zeitraum von 3 Stunden die Auflösung einer Reihe von Proben auf einem Sandbade, das Filtriren der Flüssigkeiten, und das Aussüssen des gefällten Eisenoxyds leicht vollenden; 3 Stunden habe ich als Maximum angenommen, die Bestimmung des Kupferhaltes *jeder* einzelnen Probe kann leicht in *höchstens* 10 Minuten er-

folgen. Misslingt eine Probe, indem man durch Zugabe von mehr Wasser die Nuance der Normalflüssigkeit überschreitet, so hat diess nichts zu sagen, indem man von jeder Probeflüssigkeit, je nachdem sie auf 200, 150, 100 oder 50 K. C. gemessen wurde, 40, 30, 20 und 10 Proben nach einander vornehmen kann, ohne etwa die Auflösung des Erzes von Neuem wiederholen zu müssen. Vergleicht man die colorimetrische Probe mit den bis jetzt bekannten Proben auf nassem Wege — nämlich der analytischen, quantitativen Bestimmung, der schwedischen Kupferprobe nach Leval und der Probe nach Pelouze — so ergiebt sich, dass diese in Bezug der schnellen Ausführung, der Einfachheit, der Genauigkeit, des geringen Zeitaufwandes und der geringen damit verbundenen Kosten, vor allen den Vorzug verdient, demnach als die für das Probirwesen geeignetste und genaueste mit Recht betrachtet und die gewöhnliche, bis jetzt übliche, docimatische Probe, deren Resultate ohnehin bei sehr armen Geschicken und namentlich Schlacken sehr schwankend ist, verdrängen müsse.

XXXVI.

Vivianit in einem Knochen.

Hr. Bergrath Haidinger zeigte in der Versammlung von Freunden der Naturwissenschaften in Wien (Berichte Bd. 4) einen entzwei gesägten *Röhrenknochen*, auf einer der innern Flächen mit *Vivianitkrystallen* besetzt, der ihm von Hr. Professor Göppert freundlichst mitgetheilt worden war. Man hatte ihn mit dem ganzen dazu gehörigen Skelette eines verunglückten Bergmannes in einem alten Baue in *Tarnowitz* gefunden. Hr. Carnall gab bereits eine Nachricht darüber. Die Vivianitkrystalle sind bis zwei Linien gross, und ganz den bekannten rhomboidischen, zugeschärften Krystallen von Gyps ähnlich. Es ist wahrer „blauer Gyps," wie die alte Benennung so mancher Vivianitkrystalle es hatte. Die Bildung aus den phosphorsäurehaltigen Weichtheilen des Körpers und den in alten Bergbauen so häufig vorkommenden schwefelsauren Eisensalzen ist wohl nahe als Erklärung an der Hand, doch ist das Resultat wohl selten so vortrefflich individualisirt. Hr. Rouault hat in dem

Bull. soc. géol. de Fr. eine analoge Erscheinung beschrieben (1846 p. 317). Der Knochentheil ist dem Ansehen nach noch ganz frisch. Hr. Prof. Schlossberger fand Nägel in einem Straussenmagen von erdigem Vivianit bedeckt, der erst weiss war und später an der Luft blau wurde. (Würtemb. naturwissensch. Jahrhefte. III. 1847. S. 130).

XXXVII.

Uranprobe.

Hr. Ad. Patera schlug in der Versammlung von Freunden der Naturwissenschaften in Wien (Berichte Bd. 4) ein neues *Probir-Verfahren* vor, um den *Urangehalt* in den Uranerzen, insbesondere in jenen von Joachimsthal schnell und genau zu bestimmen. Die zu probirenden Erze sind verunreinigte Sorten von Uranpecherz zum Theil innig gemengt mit Schwefelkies, Kupferkies, Bleiglanz u. s. w. Eine gewogene Quantität davon wird in reiner Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit von der unlöslichen Kieselsäure abfiltrirt und mit kohlensaurem Kali im Ueberschusse versetzt. Hierdurch wird nun neutrales uransaures Kali aufgelöst erhalten, das, wenn Arsensäure und Schwefelsäure zugegen waren, mit diesen verunreinigt ist. Alle übrigen vorhandenen Metalle werden als kohlensaure Oxyde gefällt und werden abfiltrirt. Das gelöste neutrale uransaure Kali wird in einer vergoldeten Silberschale zur Trockne eingedampft und geglüht; es wird dadurch saures uransaures Kali gebildet, das im Wasser unlöslich ist, sich leicht auswaschen lässt, und aus dem man den Urangehalt leicht berechnen kann. Es dürfte ein ähnliches Verfahren bei der Darstellung des Urans im Grossen eine Anwendung finden.

XXXVIII.

Arvaer Meteoreisen.

(Ber. über die Mitth. von Freunden der Naturw. in Wien. 3. Bd.)

Hr. Adolf Patera legte die Resultate der chemischen *Analyse des Arvaer Meteoreisens* vor, welche derselbe im Laboratorium des k. k. General-, Land- und Haupt-Münz-Probirers A. Löwe vollendet hatte. Die Beschreibung des Fundortes und des Eisens selbst waren schon in der Wiener Zeitung vom 17. April 1844 und März 1845 gegeben worden. Die bei der Analyse angewandten Stücke reinen Eisens hatten ein spec. Gewicht von 7,814. Das reine Eisen enthielt nach der qualitativen Untersuchung: Eisen, Nickel und ausser einer Spur Kobalt noch eine äusserst geringe Menge Kupfer; die oxydirte Oberfläche enthielt ausserdem noch: Schwefel, Kohle, Kiesel, Phosphor und Kalium, wahrscheinlich als unwesentliche Bestandtheile. Die Resultate dreier Analysen waren:

Eisen	89,42	93,13	94,12
Nickel	8,91	5,94	5,43
Kiesel und kohlehaltiger Rückstand	1,41	—	—
	99,44	99,07	99,55.

Hr. General-Land- und Haupt-Münz-Probirer A. Löwe hatte die Güte, auch die Resultate zweier von ihm gemachten, quantitativen Analysen desselben Eisens mitzutheilen. Er fand:

	1.	2.
Eisen	90,471	91,361
Nickel	7,321	7,323
Kobalt, Rückstand*), Kohle, Kieselsäure	1,404	0,938
	99,169	99,622.

Spuren von Schwefel.

*) Der Rückstand besteht aus metallischen Flittern von gelber Farbe, deren Zusammensetzung noch nicht untersucht ist.

XXXIX.

Ueber das dreifach-chromsaure Kali.

Von

Dr. ***Ferdinand Bothe.***

Die erste Nachricht über die Existenz eines dreifach-chromsauren Kali verdanken wir Mitscherlich, der in seinem Lehrbuche dasselbe als ein Entstehungsproduct der Einwirkung der Salpetersäure auf zweifach-chromsaures Kali anführt, ohne sich näher über die Eigenschaften des Salzes auszusprechen; dieselben Andeutungen finden sich in den Lehrbüchern von Gmelin und Berzelius. Man erhält dasselbe bisweilen auch bei der Darstellung aus der Chromsäure nach Fritzsche als Nebenprodukt; allein die Darstellung aus der unreinen Chromsäure ist unsicher und umständlich; ich begnügte mich daher mit der Nachweisung des Salzes in der betreffenden Chromsäure, verschaffte mir aber das Material zu den Proben nach der Methode Mitscherlich's.

Löst man das doppelt-chromsaure Kalisalz unter Erwärmung bis ungefähr 60° in gewöhnlicher Salpetersäure (1,210 spec. Gew.), so erhält man beim langsamen Erkalten ein Haufwerk von Krystallen zweier Salze, die sich auf mechanischem Wege leicht trennen lassen, da Farbe und Krystallform beide Salze gut unterscheiden; das dreifach-saure Salz erscheint in vollständig ausgebildeten, perlglänzenden, tiefrothen Prismen. Durch Umkrystallisiren lässt sich das Salz vollständig reinigen, nie aber erhielt man es in so schönen, ausgebildeten Krystallen, als bei dem ersten Anschiessen aus salpetersaurer Lösung.

Analyse.

Die Bestimmung der Chromsäure geschah auf doppeltem Wege: einmal durch Reduction derselben und nachheriges Fällen durch Ammoniak, das andere Mal durch Fällen der Chromsäure als Bleisalz aus völlig neutraler Lösung.

3,214 Grm. *chroms. Kalisalz* gaben 1,652 Grm. Chromoxyd
= 2,392 Grm. Chromsäure
entspricht 74,42 p. C. Chroms.

2,352 Grm. *chroms. Kalisalz* gaben 5,740 Grm. chroms. Bleioxyd
= 1,791 Grm. Chromsäure
entspricht 76,01 p. C. Chromsäure.

Berechnet stellte sich das Salz, bestehend aus:
76,21 p. C. Chromsäure
23,79 p. C. Kali, heraus

(nach $\dot{K}\,\ddot{C}r_3$, das Atomgewicht = 628,9 $\ddot{C}r_3$
588,9 $\dot{K}$
1217,8.)

Das Salz ist ohne Hydratwasser, löst sich leicht in kaltem und heissem Wasser, ohne sich beim Erkalten abzuscheiden, schnelles Auflösen erzeugt geringe Temperaturerniedrigung. Die Krystalle verknistern schwach beim Erhitzen, ohne Krystallwasser abzugeben, bei 145—150° schmilzt das Salz und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, obgleich als verändertes Product; auf Kohle verpufft es schwach. Alkohol löst es auf, die Auflösung zersetzt sich ziemlich schnell am Lichte. An der Luft verlieren die Krystalle Glanz und Durchsichtigkeit, die tiefrothe Farbe geht nach und nach in Schwarz über, wobei die Aussenflächen schwarz werden.

Spec. Gew. = 3,613; Härte = 2,5 ritzt Gyps, wird vom Kalkspath geritzt.

Die nähere Bestimmung der Krystalle übernahm auf mein Ansuchen gütigst Herr Prof. Naumann, dessen Messungen hier folgen.

Krystallreihe monoklinoëdrisch.

Die Kleinheit und unvollkommene Spiegelung der Krystalle gestattete nur approximative Messungen.

Winkel c = 79° 0′
$a : a$ = 135° 0′
$c : c'$ = 101° 30′
$e : e'$ = 100° 20′.

Hieraus folgt:

$0 : 0$ = 144° 10′

und das Verhältniss von Hauptaxe zu Klinodiagonale: zu Orthodiagonale:

0,985 : 1 : 2,370.

Die beobachteten Gestalten sind:

$o = P$
$a = \infty P$
$b = (\infty P \infty)$
$c = (2 P \infty)$
$e = (\infty P 2)$
$i = (P \infty)$.

Fig. 1.

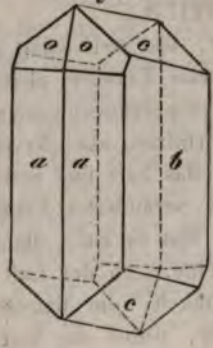
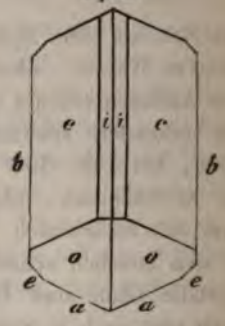


Fig. 2.



Figur 1 ist eine der gewöhnlichsten Combinationen, zu welcher aber noch gewöhnlich Abstumpfungen der Combinations-Kanten zwischen *a* und *b*, und eine Zuschärfung der Polkante des Klinodomas *c* kommen, wie es in der Horizontalprojection Fig. 2 dargestellt ist. Viele Krystalle zeigen die Flächen der Hemipyramide sehr klein oder gar nicht.

Die Krystalle sind meist lang und breit, säulenförmig durch Vorherrschen von *a*, *c* und *b*, letztere ist immer die ausgedehnteste Fläche. Spaltbarkeit klinodiagonal, also nach *b*, wenn auch ziemlich unvollkommen.

XL.

Ueber den orbicularen Diorit von Corsica.

Von

A. Delesse.

(C. R. XXVII, 411.)

Der Feldspath des orbicularen Diorits von Corsica hat eine Dichtigkeit von 2,737. Sie ist grösser als die des Anorthits, des Labradors und im Allgemeinen als die der Feldspathe, welche reich an Thonerde und an Kalk sind, jedoch geringer als die des Feldspaths aus dem Porphyr von Ternuay, welche ungefähr 2,77 beträgt. Er ist krystallisirt, und seine Form ist die, welche in den Felsarten die gewöhnliche ist, die der Feldspäthe des sechsten Systems; in dem Theile mit granitoïdischer Structur hat er zuweilen die Form des Albits von Carlsbad, welche G. Rose beschrieben hat; meist erscheint er in sehr feinen Blättchen, die sehr zart gestreift sind; diese Streifen sind meist strahlenförmig gegen einander gerichtet. Er wird sehr leicht von Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossen; die Kieselsäure scheidet sich körnig aus.

Zur Analyse wählte ich sehr reine Blättchen von krystallinischer Structur aus, welche eine Kugelschale von 8 Centimeter Durchmesser bildeten. Mit kohlensaurem Natron und mit Flusssäure aufgeschlossen fand ich folgende Zusammensetzung:

	Kohlens. Natron.		Flusss.	Mittel.		Sauerstoff.	
	I.	II.					
Kieselsäure	48,56	48,68	—	48,62		25,258	5
Thonerde	35,01	34,90	34,10	34,66		16,186	3
Eisenoxydul	—	0,66	—	0,66	0,146		
Kalkerde	—	12,14	11,91	12,02	3,420		
Magnesia	—	—	0,33	0,33	0,131	4,965	1
Natron	—	—	2,55	2,55	0,653		
Kali	—	—	1,05	1,05	0,180		
Wasser	—	0,50	—	0,50	0,435		
				100,39.			

Nach seinem Kieselsäuregehalt gehört dieser Feldspath zu dem, welcher mit dem Namen Vosgit*) bezeichnet ist, doch un-

*) Vergl. Journ. XLV, 228.

terscheidet er sich von diesem ganz beträchtlich. Er enthält nämlich dreimal so viel Kalkerde, viel weniger Alkali und kaum etwas chemisch gebundenes Wasser; endlich ist seine Dichtigkeit etwa um 0,04 geringer.

Nimmt man das Sauerstoffverhältniss der Basen, indem man die mit 1 Aequiv. Sauerstoff zusammen einmal, und das Wasser und das Eisen (als Oxydul) mit hinzurechnet, so findet man die Zahlen = 5 : 3 : 1. Dieser Feldspath ist also als eine Varietät des Vosgits zu betrachten, der zur allgemeinen Formel hat:

$$\dot{R}_3\ddot{S}i_4 + \ddot{R}_3\ddot{S}.$$

Diese Varietät würde also eine Zwischenstufe sein, zwischen dem Feldspath des Porphyrs von Ternuay*), und dem Anorthit, dem sie sich durch den starken Kalk- und Thonerdegehalt und den geringen an Alkali nähern würde.

Die Analyse der Hornblende hat gezeigt, dass sie eine sehr wenig verschiedene Zusammensetzung von der Hornblende des Syenits vom Ballon im Elsass hat.

Wenn man die Atom-Volumen des Vosgits und der Hornblende, welche den orbicularen Diorit von Corsica constituiren, berechnet, so findet man, dass sie unter einander in dem einfachen Verhältniss von 4 : 3 stehen. Uebrigens findet man dieses einfache Verhältniss nicht allein bei dem orbicularen Diorit, sondern bei allen Varietäten des Diorits, bei den Melaphyren, den Pyroxen-Porphyren, den Euphotiden, den Hyperiten u. s. w., und im Allgemeinen bei allen Felsarten mit 2 Elementen, die einen feurigen Ursprung besitzen, und als Basis einen Feldspath des sechsten Krystallsystems haben und ein Silicat des Eisens, der Magnesia des fünften Systems, wie des Amphibols, des Uralits, Pyroxens, Augits, Hypersthens oder des Diallags.

---

*) A. a. O. 219 *(Ann. des Mines XII, 237.)*

XLI.

Durchdringung der Gase durch feste Körper.

Von

Louyet.

(L'Institut. T. XVII, p. 7.)

Wenn man einen Strom von Wasserstoffgas horizontal durch ine Porcellanröhre ausströmen lässt, und einige Millimeter von er Oeffnung ein Blatt Papier vertikal hält, so geht der Gasstrom urch das Papier ohne sich vor demselben zu vertheilen, sondern ohne seine Richtung und seine Form zu ändern. Man kann en Strom hinter dem Papiere entzünden, eben so als wenn kein apier dazwischen wäre*). Bringt man hinter das Papier einen latinschwamm, so wird derselbe glühend, wenn das Papier —4 Centimeter von der Oeffnung der Röhre entfernt, und der chwamm dem Papiere sehr nahe ist. Der Druck, unter welchem as Gas ausströmt, braucht nur 10—12 Centimeter Wasser zu ein. Herr Louyet fand, dass der Strom selbst geschlagene old- und Silberblättchen durchströme. Wickelt man Platinchwamm in mehrfache Lagen Schlaggold oder -silber, und bringt s in den Gasstrom, so wird der Schwamm glühend, und das letall schmilzt an demselben fest. — Platinschwamm hinter usgewalztes Zinn gebracht, erhitzt sich bis zur Rothgluth; diess t indessen wenig auffallend, da man sich leicht überzeugen ann, dass das Zinn eine Menge kleiner Oeffnungen hat.

Wendet man eine doppelte Lage von Zinnblättchen an, so ndet immer noch ein Erhitzen des Platinschwammes statt.

Durch eine sehr dünne Platte von Gutta Percha, wie sie urch Verdampfung einer Lösung in Chloroform erhalten wird, eht das Gas gleichfalls hindurch; jedoch nicht im Geringsten urch das allerfeinste Glasblättchen.

*) Das Wasserstoffgas brennt schnell durch das Papier hindurch, ne es zu verletzen, und zündet den Strom an, indem er aus der Röhre raustritt. Md.

XLII.

Ueber Stickstoffbestimmungen.

Von

C. Nöllner.

Der Verf. bediente sich (Annal. der Chemie und Pharm. LXVI, 316) zur Bestimmung des Stickstoffes organischer Substanzen der Methode von Varrentrapp und Will, nur wendete er anstatt der Salzsäure zum Auffangen des Ammoniaks und nachheriger Bestimmung desselben mittelst Platinchlorid eine Auflösung *von reinster Weinsäure* in absolutem Alkohol an; er bringt diese Lösung in ein Absorptionsgefäss, und bestimmt, indem er das sich entwickelnde Ammoniak in diese Lösung leitet, aus dem Gewichte des entstandenen weinsauren Ammoniaks die Menge des Stickstoffs. Da dieses Salz aus dem von Will und Varrentrapp beschriebenen Absorptionsapparate nicht vollständig herauszubringen ist, so bediente sich der Verfasser statt dieses Apparates zweier Gläser mit weiter Oeffnung, füllte in jedes derselben 1 bis 1½ Loth absoluten Alkohol, worin so viel Weinsäure gelöst war, dass nach beendigter Operation noch Weinsäure im Ueberschusse vorhanden sein musste. Beide Gläser wurden durch ein knieförmig gebogenes Rohr verbunden. Da sich bei kohlenstoffreichen Substanzen besonders gegen das Ende der Verbrennung eine grosse Menge freies Wasserstoffgas entwickelt, so hält der Verf. ein Abbrechen der Endspitze des Verbrennungsrohres und Einsaugen der darin enthaltenen Luft durch die Weinsäurelösung für überflüssig. Nach beendigter Gasentwickelung und gehöriger Abkühlung wird der Apparat aus einander genommen, der Niederschlag auf ein gewogenes Filter gebracht, die ablaufende Flüssigkeit mit einer weingeistigen Lösung von Weinsäure auf einen Niederschlag geprüft, und der Niederschlag so lange mit absolutem Alkohol gewaschen, bis das Ablaufende keine saure Reaction mehr zeigt. Der krystallinische Niederschlag wird bei 100° im Wasserbade getrocknet. Der Verf. fand auf diese Weise in Hornabfällen 10,46 p. C. Stickstoff, in wollenen Lumpen 10,0 p. C., in Borsten 9,7 p. C., in Fischbein 8,93 p. C., in altem Leder 6,68 p. C., in den Lederabfällen der Gerber 3,5 p. C.,

in der Knochenkohle 1,1 p. C., in stark ausdestillirter Hornkohle 4,27 p. C., in Lumpenkohle 4,57 p. C. Stickstoff. Der Verf. stellte diese Versuche behufs der Anwendung genannter Substanzen zur Fabrikation des Blutlaugensalzes an.

XLIII.

Entzündung von Schiesspulver unter Wasser.

(Ber. über die Mitth. von Freunden der Naturw. in Wien. 3. Bd.)

Hr. Rudolf Rikli von Seebach legte eine bisher noch nicht angewendete Methode vor, ***das Schiesspulver unter dem Wasser ohne Anwendung von Feuer zu entzünden***; diese Methode beruht auf der Entzündung des Kaliums durch Berührung mit Wasser, und kann um so leichter praktisch angewendet werden, als die betreffende Vorrichtung höchst einfach ist.

Eine metallene oder gläserne Büchse, deren Oeffnung mit einem Korkstöpsel luftdicht verschlossen werden kann, wird mit Schiesspulver angefüllt; ein gläsernes Röhrchen von 2″ Durchmesser und mehreren Zollen Länge wird wasserdicht in den Stöpsel eingepasst und mit einem Baumwollendocht durchzogen; die Länge dieser Zündröhre ist abhängig von dem Zeitraume, der bis zur Explosion stattfinden soll; an dem innern Ende derselben wird ein Stückchen Kalium von ungefähr 1 Kubiklinie so angebracht, dass die eine Seite den Wolldocht, die andere aber das Schiesspulver selbst berührt; wird nun diese Granate ins Wasser versenkt, so dringt dasselbe vermöge der Kapillarität des Dochtes durch die kleine Röhre hindurch und kommt mit dem Kalium-Kügelchen in Berührung, welches sich sogleich entzündet und das Feuer dem Schiesspulver mittheilt; durch die stattfindende Explosion, wobei wenig Pulverkraft verloren geht, wird eine bedeutende Wassermasse in die Höhe geschleudert. — Dieses Experiment kann zu stabilen Feuerlöschanstalten angewendet wer-

den, so dass die Wirkung mehrerer Feuerspritzen und vieler Menschenhände durch eine einzige Person ersetzt wird.

In der Nähe eines Gebäudes, welches der Feuersgefahr ausgesetzt ist, werden mehrere stark gebundene Fässer in den Boden gegraben und mit Steinen fest eingemauert; durch ein fliessendes Bächlein werden dieselben mit Wasser angefüllt; soll nun das Wasserbombardement beginnen, so wird in jedes Fass eine Granate versenkt, wobei die ganze Wassermasse hinausgeschleudert wird. Ist die ganze Batterie entladen, so kann die Beschiessung von neuem begonnen werden, da sich die Wassermörser durch das fliessende Bächlein von selbst wieder geladen haben.

Bei zweckmässiger Construktion der Wassermörser reicht ein Pfund Pulver hin, um 10 Kubikfuss Wasser auf das höchste Dach zu schleudern.

Zur Sprengung von Felsen in grössern Wassertiefen dürfte die Wassergranate vielleicht auch Anwendung finden; dieser Versuch ist bisher noch nicht ausgeführt worden.

Um die Wassergranate längere Zeit in Vorrath aufzubewahren, ist es nothwendig, die beiden Enden der gläsernen Zündröhre leicht zuzuschmelzen, damit das Kalium vor der Oxydation gesichert bleibt; bei sofortiger Anwendung derselben ist es hinreichend, das äussere Ende der Zündröhre abzuklemmen, indem das innere durch das Kalium selbst zersprengt wird.

Literatur.

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler. Redigirt von H. Kolbe. 3. Bandes 4. und 5. Lieferung. Braunschweig, bei Vieweg & Sohn. 1848.

Die Fabrikation des Papiers, in Sonderheit des auf der Maschine gefertigten, nebst gründlicher Auseinandersetzung der in ihr vorkommenden chemischen Processe und Anweisung zur Prüfung der angewandten Materialien von Dr. C. Müller. Mit 34 Abbildungen auf 4 Figurentafeln. Berlin, Verlag von Jul. Springer. 1849. 8.

Berichte über die Mittheilungen von Freunden der Naturwissenschaften in Wien. Gesammelt und herausgegeben von W. Haidinger 3. und 4. Bd. Wien 1848, bei W. Braumüller.

XLIV.

Versuche über die nothwendigen Aschenbestandtheile einer Pflanzen-Species.

Vom

Fürsten zu **Salm-Horstmar.**

(Hierbei eine Tafel zur Uebersicht.)

Um die nothwendigen Aschenbestandtheile einer Pflanzenspecies ermitteln zu können, war das erste Erforderniss, ein Medium für die Wurzel der Pflanze zu wählen, welches selbst frei von allen Aschenbestandtheilen war.

Der Verfasser wählte zu diesem Zwecke die Kohle von dem reinsten, weissen Kandiszucker, in welcher sich keine anorganischen Bestandtheile fanden. Diese Kohle wurde auf einer Unterlage von Porcellan in einer geschlossenen Muffel, vollständig gegen das Eindringen von Asche geschützt, bereitet, und nachdem sie zu einem groben Pulver zerdrückt war, gut durchgeglüht, bis alle Spuren von Kohlenwasserstoffverbindungen verschwunden waren, welche der Vegetation sehr hinderlich sind.

Zu den hier mitzutheilenden Vegetationsversuchen wurde der gemeine, weisse Hafer gewählt, wegen der Wichtigkeit der Familie der Gräser, und weil diese Pflanze in dem Zimmer reifen Samen trägt, was z. B. mit der Roggenpflanze nur selten gelingt.

Die Versuche wurden angestellt in Gefässen von Zinn, $5\frac{1}{2}$ Zoll hoch, oben $2\frac{1}{8}$ Zoll und unten $\frac{5}{8}$ Zoll weit. Sie wurden innerlich mit filtrirtem, weissem Wachs, welches frei von Aschenbestandtheilen war, stark überzogen, um die Wurzel ausser Berührung mit dem Metall zu setzen.

In jedes dieser Gefässe wurden $2\frac{1}{2}$ Loth obiger Zuckerkohle eingefüllt, und die Zusätze auf folgende Weise gemacht.

Die zu jedem der folgenden Versuche bestimmten, trocknen Aschenbestandtheile wurden mit etwas Zuckerkohle fein zerrieben, um die kleinen Mengen mit der übrigen Zuckerkohle auf einer flachen Schale möglichst gleichmässig mengen zu können. Wo kieselsaures Kali oder kieselsaures Natron zugesetzt wurde, war dasselbe in 20 Grammen Wasser gelöst, und die Kohle damit vor dem Einfüllen in das Gefäss gleichmässig durchmengt, und dann eingefüllt; hierauf die stickstoffhaltigen Salze in 20 Grammen Wasser gelöst über die Kohlenmengung gegossen; dann ein in reiner Zuckerkohle vorher gekeimtes Haferkorn eingepflanzt; und wo dieses Salz aus 0,1 Grm. salpetersaurem Ammoniak bestand, wurden gleich nach dem Einpflanzen noch 15 Grammen Wasser nachgegossen, weil die Pflanzen es so am besten vertrugen, wie Vorversuche gezeigt hatten. Wo kein kieselsaures Alkali angewandt wurde, war die Kohle jedesmal erst mit 20 Grammen destillirtem Wasser durchfeuchtet.

Die Pflanzen wurden mit destillirtem Wasser begossen, und standen in einem Zimmer an einem Fenster, das die Mittagssonne hatte.

Alle Zusätze zu der Zuckerkohle waren auf das Sorgfältigste chemisch rein dargestellt und genau geprüft.

Das kieselsaure Kali und kieselsaure Natron wurden dargestellt durch Auflösen der ungeglühten Kieselerde in einer starken Lösung des Alkalis in der Wärme. Der phosphorsaure Kalk wurde dargestellt aus salpetersaurem Kalk mit phosphorsaurem Ammoniak, das Eisenoxyd aus salpetersaurem Eisenoxyd und bernsteinsaurem Ammoniak, und der Niederschlag absichtlich so geglüht, dass das Eisenoxyd viel Oxydul enthalten musste.

Es folgen hier die Versuche mit Angabe der Stoffe, welche der Zuckerkohle zugesetzt wurden.

1.

Ohne Zusatz von Aschenbestandtheilen und ohne alle stickstoffhaltigen Salze.

Der Erfolg war eine höchst schmächtige Pflanze von blassgrüner Farbe, $4\frac{1}{2}$ Zoll lang; regelmässig ausgebildeter Halm ohne Blüthe. Wenn sich ein neues Blatt bildete, starb das vorhergehende Blatt ab. Sie trieb keinen Nebensprossen.

Das trockne Pflänzchen wog 0,05 Grammen

2.

Ohne alle Aschenbestandtheile, gedüngt mit kohlensaurem Ammoniak, und zwar auf die Weise, dass der Kohle beim Einpflanzen 0,04 Grammen kohlensaures Ammoniak in 20 Grammen Wasser gelöst zugesetzt, und so oft die Kohle trocken erschien, die Pflanze mit 0,04 Grammen kohlensaurem Ammoniak in 20 Grm. Wasser gelöst begossen wurde, wegen der Flüchtigkeit des kohlensauren Ammoniaks.

Die Pflanze hatte ein sehr lebhaftes Grün, war sehr schmächtig; als sich das dritte Blatt bildete, starb das erste Blatt ab; die Blätter länger als bei dem vorhergehenden Versuch und schlaff. Der Halm 7½ Zoll lang, weniger regelmässig gebildet, brachte einen Blüthenansatz, ohne Frucht und keinen Nebensprossen.

Das trockne Pflänzchen wog 0,05 Grammen.

3.

Ohne allen Zusatz von Aschenbestandtheilen.

Die Kohle mit 0,1 Grammen kohlensaurem Ammoniak in 20 Grammen Wasser durchfeuchtet.

Die Pflanze starb im ersten Blatt.

Der Versuch wurde wiederholt, mit demselben Resultat.

Der Hafer verträgt also keine Lösung von kohlensaurem Ammoniak, welche ein halbes p. C. davon enthält, wenigstens nicht ohne Zusatz von Aschenbestandtheilen.

4.

Ohne allen Zusatz von Aschenbestandtheilen.

Die Kohle war erst mit 20 Grm. Wasser durchfeuchtet und wurde dann gedüngt mit 0,1 Grm. salpetersaurem Ammoniak gelöst in 20 Grammen Wasser, und noch 15 Grammen Wasser nachgegossen und mit einem gekeimten Haferkorn bepflanzt.

Die Pflanze starb schon im zweiten Blatt ab.

Die Wurzeln waren sehr kurz und alle aufwärts zu der Oberfläche der Kohle gekrümmt. In dieser Mischung wollte kein Haferkorn keimen.

Die folgenden Versuche werden zeigen, dass sie diese Düngung gut verträgt, wenn die Aschenbestandtheile zugesetzt sind.

5.

Ohne ammoniakalische Salze, aber mit folgenden Aschenbestandtheilen.

0,075	Grammen	Kieselsäure	kieselsaures Kali
0,03	,,	Kali	
0,5	,,	kohlensaurer Kalk	
0,04	,,	phosphorsaurer Kalk	
0,03	,,	schwefelsaurer Kalk	
0,02	,,	kohlensaure Talkerde	
0,02	,,	manganhaltiges Eisen.	

Die Pflanze wurde 11 Zoll lang; der Halm regelmässig gebildet aber schmächtig; Blätter kurz aber dunkelgrün.

Eine Blüthe aber keine Frucht.

Die Pflanze bildete keinen Nebensprossen.

Die Pflanze wog trocken 0.1 Grammen.

6.

Mit Aschenbestandtheilen und stickstoffhaltigen Salzen.

0,075	Grammen	Kieselsäure	kieselsaures Kali
0,03	,,	Kali	
0,5	,,	kohlensaurer Kalk	
0,05	,,	kohlensaure Talkerde	
0,1	,,	phosphorsaurer Kalk	
0,1	,,	schwefelsaurer Kalk	
0,05	,,	salpetersaures Ammoniak	
0,03	,,	salpetersaurer Kalk.	

Die Pflanze wurde 25 Zoll lang, trug 5 Blüthen und 5 unvollständige Früchte.

Die Blätter unkräftig, von blass grünlich-gelber Farbe.

Der Halm von abnormer Bildung, denn die Knoten waren von den Blattscheiden umhüllt, und die gehörige Steifigkeit fehlte, daher zum Liegen geneigt.

Die Pflanze wog trocken 0,37 Grammen.

7.

Ohne Kieselerde.

0,064	Grammen	salpetersaures Kali, in 20 Grammen Wasser gelöst	
0,5	,,	kohlensaurer Kalk	
0,05	,,	kohlensaure Talkerde	
0,1	,,	phosphorsaurer Kalk	
0,1	,,	schwefelsaurer Kalk	
0,03	,,	salpetersaures Ammoniak	in 20 Grammen Wasser gelöst.
0,03	,,	salpetersaurer Kalk	

Es wurde hier weniger salpetersaures Ammoniak genommen *wegen* des salpetersauren Kalis, um den Stickstoffgehalt in die-

sem Versuche mit dem Stickstoffe im vorhergehenden auszugleichen. Kohlensaures Kali durfte nicht gewählt werden, weil die Pflanze dieses schlecht verträgt.

Die Pflanze wurde 9 Zoll lang, niederliegend, ganz glatt, sehr schmächtig, von blass gelbgrüner Farbe, die Knoten von den Blattscheiden umhüllt.

Es bildete sich 1 Blüthe mit vollständigen Staubbeuteln aber keine Frucht. Die Entwickelung der Blüthe war ungemein langsam.

Die trockne Pflanze wog 0,13 Grammen.

8.

Ohne Kali.

1,0	Grammen	Kieselhydrat	
0,5	„	kohlensaurer Kalk	
0,05	„	kohlensaure Talkerde	
0,1	„	phosphorsaurer Kalk	
0,1	„	schwefelsaurer Kalk	
0,05	„	salpetersaures Ammoniak	in 20 Grammen Wasser gelöst.
0,03	„	salpetersaurer Kalk	

Das Kieselhydrat wurde als Gallerte in 20 Grammen Wasser suspendirt, und die Zuckerkohle damit gleichmässig durchmengt.

Die Pflanze starb schon ab, ehe das zweite Blatt zur Entwickelung kam. Es wurde hierauf ein zweites Haferkorn eingepflanzt. Dieses entwickelte erst 2 sehr kurze Blätter, darauf erschien das dritte Blatt in Form eines zusammengedrehten, grünen Fadens, und danach entwickelten sich noch 3 Blätter, welche $\frac{3}{4}$ Zoll lang waren. Keine Blüthe.

Dieses Pflänzchen wurde $2\frac{1}{2}$ Zoll lang, hatte lange, aber ungemein dünne Wurzeln, von gewöhnlicher Richtung.

9.

Ohne Kali, aber mit Abänderung des vorigen Versuchs.

0,55	Grammen	Kieselhydrat (als Gallerte)
0,5	„	kohlensaurer Kalk
0,02	„	kohlensaure Talkerde
0,04	„	phosphorsaurer Kalk
0,02	„	schwefelsaurer Kalk
0,03	„	salpetersaurer Kalk, in 20 Grammen Wasser gelöst.

Die Kieselgallerte gleichfalls in 20 Grammen Wasser suspendirt und mit der Kohle gemengt.

Das Pflänzchen wurde 3 Zoll lang, hatte 6 Blättchen und keine Blüthe, die langen, dünnen Wurzeln gingen in die Tiefe.

10.

Ohne Kalkerde.

0,075	Grammen	Kieselsäure	als kiesels. Kali in 20 Grammen Wasser
0,03	,,	Kali	
0,07	,,	kohlensaure Talkerde	
0,08	,,	phosphorsaure Ammoniak-Talkerde	
0,02	,,	schwefels. Kali	zusammen in 20 Grammen Wasser
0,04	,,	salpeters. Ammoniak	gelöst.

Die Pflanze starb ab, noch ehe das zweite Blatt entwickelt war. Die Wurzeln waren kaum ½ Zoll lang und nach aufwärts gekrümmt. Ein anderes Haferkorn wurde eingepflanzt, aber mit gleichem Erfolg.

11.

Zu diesem Versuch wurde dieselbe Mengung genommen, welche zu den vorhergehenden Versuch gedient hatte, nur mit Zusatz von

0,5 Grammen kohlensaurem Kalk,

um zu sehen ob wirklich der Mangel an Kalk die Ursache des Absterbens der Pflanze im vorhergehenden Versuche war, oder ob vielleicht ein Uebermass von Talkerde oder das schwefelsaure Kali die Ursache war.

Die Pflanze war aber nun so kräftig, wie die in dem Versuche 6, und von gleicher, bleicher Farbe.

Die Abwesenheit der Kalkerde war also die Ursache des Absterbens der Pflanze im vorhergehenden Versuch.

12.

Ohne Talkerde.

0,075	Grammen	Kieselsäure	als kiesels. Kali in 20 Grammen Wasser
0,03	,,	Kali	
0,5	,,	kohlensaurer Kalk	
0,1	,,	phosphorsaurer Kalk	
0,1	,,	schwefelsaurer Kalk	
0,05	,,	salpetersaures Ammoniak	in 20 Grammen Wasser.
0,03	,,	salpetersaurer Kalk	

Die Pflanze wurde 13 Zoll lang; Neigung zum Liegen; die ersten drei Blätter ziemlich grün, die folgenden Blätter aber blass grünlichgelb. Als die Blüthen sich entwickeln wollten, vertrocknete die Pflanze durch ein Versehen im Begiessen.

Der Halm hatte dieselben Abnormitäten, wie bei der Pflanze vom Versuch 6 und die Blätter eben so unkräftig.

Die trockne Pflanze wog 0,32 Grammen.

13.

Ohne Phosphorsäure.

Die Zusätze zu der Kohle waren hier dieselben und in gleicher Quantität wie bei Versuch 6 nur der phosphorsaure Kalk wurde weggelassen.

Die Pflanze wurde 16 Zoll lang, die Blätter dunkelgrün aber kurz und schmal, der Halm schmächtig aber ganz normal gebildet.

3 Blüthen und eine Frucht, vollständig ausgebildet.

Ohne Nebensprossen.

Die Pflanze wog trocken 0,17 Grammen.

Die Phosphorsäure im Haferkorn ersetzt also nothdürftig den Mangel an Phosphorsäure im Boden, aber das Gewicht der Pflanze leidet dadurch, so wie überhaupt die Assimilation, auf die auffallendste Weise.

Die normale Bildung des Halmes scheint hier beachtungswerth zu sein, denn sie verräth, dass das richtige Gleichgewicht unter den in der Pflanze befindlichen Bestandtheilen hier stattfand, wogegen das richtige Gleichgewicht in der Pflanze des Versuches 6 (mit Phosphorsäure) gestört war bei stärkerer Assimilation, welches also entschieden für die Wichtigkeit der Phosphorsäure bei der Assimilation spricht: (daher der grössere Vorrath von Phosphorsäure im Samen, damit die Pflanze doch ein neues Samenkorn tragen kann, wenn dem Boden die Phosphorsäure ganz fehlt.)

14.

Ohne Schwefelsäure.

Die Zusätze zu der Kohle waren hier dieselben und in gleicher Quantität, wie bei Versuch 6, nur der schwefelsaure Kalk wurde weggelassen.

Die Pflanze wurde 11 Zoll lang, die Blätter dunkelgrün, aber kurz und schmal und weniger kräftig, als im vorhergehenden Versuch.

Der Halm normal gebildet; 2 Blüthen, aber ohne Frucht.

Es bildete sich ein Nebensprosse.

Die Pflanze wog trocken 0,12 Grammen.

Hier also wieder die regelmässige Bildung des Halmes und der Farbe, wie im vorhergehenden Versuch, aber die Assimilation noch schwächer und daher keine Frucht. Der Schwefel des Samenkorns reichte nicht aus.

15.

Ohne Schwefelsäure und ohne Phosphorsäure.

Die übrigen Zusätze zu der Kohle waren ganz dieselben und in gleicher Quantität, wie bei Versuch 6, nur phosphorsaurer und schwefelsaurer Kalk fehlten und 0,05 Grm. salpetersaures Ammoniak mehr wurden zugesetzt.

Die Pflanze wurde 16 Zoll lang, die Blätter dunkelgrün, der Halm normal gebildet, 2 Blüthen, ohne Frucht.

Es bildete sich ein Nebensprosse.

Die Pflanze wog trocken 0,12 Grammen.

Hier erscheint wieder die Regelmässigkeit der Bildung und die schwache Assimilation, obgleich mehr stickstoffhaltige Nahrung für die Pflanze in der Mischung war.

16.

Nur Kieselsäure und Kali.

0,075 Grammen Kieselsäure } als kiesels. Kali in 20 Grammen Wasser
0,03 „ Kali }
0,05 „ salpeters. Ammoniak in 20 Grammen Wasser.

Die Pflanze starb im zweiten Blatt.

Darauf ein neues Haferkorn eingepflanzt.

Diese Pflanze starb im dritten Blatt.

Vergleicht man diesen Versuch mit Versuch 15, so erscheint die Kalkerde und die Talkerde als nothwendig, um das Gleichgewicht herzustellen.

17.

Mit Salzsäure.

0,075 Grammen Kieselsäure } als kiesels. Kali in 20 Grammen Wasser
0,03 „ Kali }
0,5 „ kohlensaurer Kalk
0,05 „ kohlensaure Talkerde
0,1 „ phosphorsaurer Kalk
0,1 „ schwefelsaurer Kalk
0,02 „ salzsaures Ammoniak
0,04 „ salpeters. Ammoniak } in 20 Grammen Wasser.
0,03 „ salpeters. Kalk }

Die Pflanze wurde 9 Zoll lang; Blätter unkräftig, blass grünlichgelb. Halmbildung abnorm, die Knoten blieben in den Blattscheiden.

3 Blüthen, welche viele Zeit brauchten um sich aus der letzten Blattscheide heraus zu winden. Ohne Frucht.

Die Pflanze wog trocken 0,24 Grammen.

18.

Ohne Talkerde und ohne kohlensauren Kalk.

0,075	Grammen	Kieselsäure	als kiesels. Kali in 20 Grammen Wasser
0,03	,,	Kali	
0,04	,,	phosphorsaurer Kalk	
0,03	,,	schwefelsaurer Kalk	
0,1	,,	salpetersaures Ammoniak, in 20 Grammen Wasser.	

Die Pflanze wurde 15 Zoll lang; die Blätter blass grünlichgelb. Der Halm abnorm, neigte sich zum Liegen, die Knoten traten nicht aus den Blattscheiden.

4 Blüthen, ohne Frucht. Es bildeten sich Nebensprossen.

Die Pflanze wog trocken 0,21 Grammen.

Diese Pflanze kann also blühen, ohne dass Talkerde im Boden ist, und der kohlensaure Kalk kann durch andere Kalksalze ersetzt werden.

19.

Mit Kali nnd Natron.

0,075	Grammen	Kieselsäure	als kiesels. Alkali in 20 Grammen Wasser
0,02	,,	Kali	
0,01	,,	Natron	
0,5	,,	kohlensaurer Kalk	
0,04	,,	phosphorsaurer Kalk	
0,03	,,	schwefelsaurer Kalk	
0,02	,,	kohlensaure Talkerde	
0,1	,,	salpetersaurer Ammoniak, in 20 Grammen Wasser.	

Die Pflanze wurde nur 7 Zoll lang, die Blätter blass grünlichgelb. Der Halm von abnormer Bildung, die Knoten von den Blattscheiden umhüllt, keine Blüthe.

Mehrere schwache Nebensprossen bildeten sich.

Die Pflanze wog trocken 0,1 Grammen.

20.

Mit Eisen.

0,075	Grammen	Kieselsäure	als kiesels. Kali, in 20 Grammen Wasser
0,03	,,	Kali	
0,5	,,	kohlensaurer Kalk	
0,04	,,	phosphorsaurer Kalk	
0,03	,,	schwefelsaurer Kalk	
0,02	,,	kohlensaure Talkerde	
0,1	,,	Eisenoxydul enthaltendes Eisenoxyd	
0,1	,,	salpetersaures Ammoniak in 20 Grammen Wasser.	

Dieser Zusatz von Eisenoxyden brachte einen höchst merkwürdigen Umschwung in die Vegetation der Pflanze.

Die Blätter dieser Pflanze waren ungemein viel kräftiger als die aller vorher genannten Versuche. Die Blätter waren 12 Zoll lang und $\frac{1}{2}$ Zoll breit, von normaler Steifigkeit und Rauheit, von üppig dunkelgrüner Farbe, aber es zeigten sich nach der Entwickelung des vierten Blattes in der Mitte der Blätter, und zwar auf allen Blättern, *vertrocknete Stellen* von graugrüner Farbe. Es bildete sich ein achtes Blatt an demselben Halm, welche Zahl bei der Haferpflanze abnorm ist, und dieses Blatt erschien schon bei seiner Entwicklung vertrocknet von der Farbe eines getrockneten, grünen Blattes.

Der Halm abnorm, denn die Knoten blieben von der Blattscheide umhüllt.

Die Pflanze wurde 13 Zoll lang, trug keine Blüthe.

Sie bildeten mehrere Nebensprossen.

Die Pflanze wog trocken 0,4 Grammen.

Der Eisenzusatz war hier offenbar zu stark.

21.

Mit weniger Eisen.

Die Zuckerkohle erhielt hier ganz dieselben Beimengungen und im Uebrigen in gleicher Quantität, wie in dem vorhergehenden Versuche, nur mit dem Unterschied, dass nur 0,01 Gramme Eisenoxydul haltiges Eisenoxyd genommen wurde.

Die Pflanze wuchs eben so kräftig und steif wie die des vorhergehenden Versuchs. Die Blätter eben so dunkelgrün und von den im vorigen Versuch beschriebenen trocknen Stellen fand sich nur auf einem Blatte eine Spur, und zwar wieder in der Mitte desselben.

Die Pflanze wurde 24 Zoll lang, trug 5 Blüthen, keine Frucht. er Halm normal gebildet, nur die Knoten noch nicht ganz von rmaler Stärke. Es bildeten sich Nebensprossen.

Die Pflanze wog trocken 0,49 Grammen.

Die Verminderung des Eisens hatte also geholfen.

22.

Mit Eisen und Natron.

075	Grammen	Kieselsäure	als kiesels. Alkali in 20 Grammen Wasser.
02	„	Kali	
01	„	Natron	
5	„	kohlensaurer Kalk	
04	„	phosphorsaurer Kalk	
03	„	schwefelsaurer Kalk	
02	„	kohlensaure Talkerde	
1	„	Eisenoxydul enthaltendes Eisenoxyd	
1	„	salpetersaures Ammoniak, in 20 Grammen Wasser.	

Die Pflanze hatte dieselben trocknen Stellen auf den Blättern nd die übrigen Abnormitäten wie vom Versuch 20, war aber eit weniger kräftig, jedoch dunkelgrün. Sie trug keine lüthe.

Die trockne Pflanze wog 0,16 Grammen.

23.

Mit Eisen und Mangan.

Es wurde gleiche Mischung genommen wie bei dem Ver- ich 20 und in gleichen Quantitäten, aber mit dem Zusatz von ,01 Gramme kohlensaurem Manganoxydul.

Die Pflanze war dunkelgrün, sehr kräftig, und auf den Blät- rn zeigte sich keine Spur von den bei Versuch 20 beschrie- enen, vertrockneten Stellen.

Die Halmknoten waren kräftiger als bei Versuch 21, aber ie Halmbildung hatte noch eine Abnormität, indem die Knoten ur wenig aus den Blattscheiden hervorragten.

Ein Umstand verdient noch bemerkt zu werden, nämlich ass die Scheide des letzten Blattes um ihre Achse und zwar ehrmals schraubenförmig gedreht war. Diese Abnormität cheint von einem Ueberschusse an Mangan herzurühren, wie ie folgenden Versuche zeigen werden.

Es bildeten sich mehrere Nebenhalme mit gleicher Abnor- ität. Der längste Halm war 14 Zoll lang, ohne Blüthe.

Die Pflanze wog trocken 1,09 Grammen.

Zu viel Eisen hatte hier wieder wie bei Versuch 20 die Bildung der Blüthe verhindert, das Mangan eine Nebenwirkung des Eisens beseitiget, dafür aber eine neue Abnormität bewirkt, die Assimilation aber vermehrt, wie das Gewicht beweist.

24.

Mit Eisen und Mangan, nebst Verstärkung einzelner Zusätze.

0,115	Grammen	Kieselsäure	als kiesels. Kali in 20 Grammen Wasser
0,046	„	Kali	
0,5	„	kohlensaurer Kalk	
0,1	„	phosphorsaurer Kalk	
0,03	„	schwefelsaurer Kalk	
0,05	„	kohlensaure Talkerde	
0,03	„	oxydulhaltiges Eisenoxyd	
0,01	„	kohlensaures Manganoxydul	
0,1	„	salpetersaures Ammoniak in 20 Grammen Wasser.	

Die Blätter dunkelgrün, ohne die bei Versuch 20 bemerkten trocknen Stellen; die Blattscheide des letzten Blattes war weit weniger gewunden, wie bei dem vorhergehenden Versuche, und bei den Nebenhalmen fand gar keine Windung der letzten Blattscheide statt.

Der längste Halm war 26 Zoll lang, die Knoten kräftig und in normalem Abstande von den Blattscheiden; trug 15 Blüthen aber keine Frucht.

Die Pflanze wog trocken 1,29 Grammen.

25.

Mit Mangan ohne Eisen.

0,075	Grammen	Kieselsäure	als kiesels. Kali in 20 Grammen Wasser
0,03	„	Kali	
0,5	„	kohlensaurer Kalk	
0,04	„	phosphorsaurer Kalk	
0,03	„	schwefelsaurer Kalk	
0,02	„	kohlensaure Talkerde	
0,01	„	kohlensaures Manganoxydul	
0,1	„	salpetersaures Ammoniak, in 20 Grammen Wasser.	

Die Blätter waren kräftig, ohne Flecken, aber von sehr bleicher Farbe, der Halm 12 Zoll lang, abnorm, indem die Knoten von den Blattscheiden umhüllt blieben, die letzte Blattscheide wieder um ihre Achse gedreht, wie bei Versuch 23.

2 unkräftige Blüthen ohne Frucht.

Die Pflanze wog trocken 0,57 Grammen.

26.

Mit Eisen und Mangan ohne Talkerde.

075 Grammen Kieselsäure } kieselsaures Kali in 20 Grammen Wasser
03 „ Kali }
5 „ kohlensaurer Kalk
04 „ phosphorsaurer Kalk
03 „ schwefelsaurer Kalk
1 „ oxydulhaltiges Eisenoxyd
1 „ salpetersaures Ammoniak in 20 Grsmmen Wasser
01 „ kohlensaures Manganoxydul.

Halm und Blätter weit weniger kräftig, als bei 23; die Blätter dunkelgrün und ohne Flecken, der Halm abnorm mit starker Neigung zum Liegen.

Die Pflanze wurde 9 Zoll lang, ohne Blüthe, und wog trocken ,36 Grammen. Sie trieb einen schwachen Nebensprossen.

27.

Mit Eisen, Mangan und Natron ohne Kali.

,075 Grammen Kieselsäure } kiesels. Natron in 20 Grammen Wasser
,03 „ Natron }
,5 „ kohlensaurer Kalk
,04 „ phosphorsaurer Kalk
,03 „ schwefelsaurer Kalk
,02 „ kohlensaure Talkerde
,1 „ oxydulhaltiges Eisenoxyd
,01 „ kohlensaures Manganoxydul
,1 „ salpetersaures Ammoniak, in 20 Grammen Wasser.

Der Halm wurde 15 Zoll lang, ohne Blüthe und weit weniger kräftig als bei Versuch 23, und die Knoten von den Blattscheiden umhüllt. Die Blätter dunkelgrün und ohne Flecken, aber die Blattscheide des letzten Blattes war hier nicht allein gedreht, sondern das Blatt selbst mehrmals gewunden.

Es bildeten sich schwache Nebensprossen.

Die Pflanze wog trocken 0,57 Grammen.

28.

Zu diesem Versuche wurde ganz dieselbe Mischung genommen wie zu dem vorhergehenden Versuch, nur mit dem Unterschiede, dass das kohlensaure Manganoxydul absichtlich erst zugesetzt wurde, als das vierte Blatt sich gebildet und die bei Versuch 20 bemerkten trocknen Stellen auf den Blättern erschienen. Dieses hatte zur Folge, dass die folgenden Blätter keine solche Stellen bekamen.

Dieser Versuch scheint recht klar die Einwirkung des Mangans zu zeigen, denn er war bis zum vierten Blatt ganz derselbe Versuch, wie der von 20, nur dass Natron für Kali substituirt war.

Der Halm war 14 Zoll lang, weit weniger kräftig, trug aber 3 Blüthen, keine Frucht.

Die Blätter waren dunkelgrün, aber die Blattscheide des letzten Blattes war hier nicht gewunden; was dafür spricht, dass die Windung von zu viel Mangan herrührt, denn das kohlensaure Mangan wurde erst später hier zugesetzt und nur mit den obersten Schichten der Kohle vermischt, konnte also weniger einwirken.

29.

Mit Eisen, Mangan, Kali und Natron.

0,1	Grammen	Kieselsäure	kieselsaures Alkali in 20 Grammen Wasser.
0,03	„	Kali	
0,01	„	Natron	
0,5	„	kohlensaurer Kalk	
0,04	„	phosphorsaurer Kalk	
0,1	„	schwefelsaurer Kalk	
0,04	„	kohlensaure Talkerde	
0,03	„	oxydulhaltiges Eisenoxyd	
0,01	„	kohlensaures Manganoxydul	
0,1	„	salpetersaures Ammoniak, in 20 Grammen Wasser.	

Blätter, Halm und Knoten sehr kräftig und ganz normal. Die Blätter dunkelgrün und die Scheide des letzten Blattes ohne die bei 23, 24, 25 und 27 bemerkte Drehung. Vielleicht ist der Grund hiervon die vereinte Gegenwart von Kali und Natron in dieser Mischung, weil bei 23 nur Kali war, es kann aber auch in den quantitativen Verhältnissen liegen, obgleich die quantitativen Verhältnisse der Aschenbestandtheile in der Erde der Natur auch sehr verschiedenartig sind. Die Entscheidung muss aber späteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Diese Pflanze wurde 29 Zoll lang, trug 14 Blüthen ohne Frucht.

Es bildeten sich Nebenhalme.

Die Pflanze wog trocken 1,46 Grammen.

Schlussresultate und Folgerungen.

1. Bei Gegenwart aller bei diesen Versuchen genannten Aschenbestandtheile in diesem Kohlenboden und gänzlichem Mangel

aller stickstoffhaltigen Zusätze wächst diese Pflanze nicht nur, sondern sogar weit besser, denn die trockne Pflanze wog 4mal so viel als die Pflanze, wo der Fall umgekehrt war, wie Versuch 1 und 5 ergaben.

Aber in beiden Fällen sind es nur schwache Zwergpflanzen, deren regelmässige Bildung merkwürdig ist.

2. Die ohne Zusatz von Aschenbestandtheilen und ohne stickstoffhaltige Zusätze gezogene Pflanze war ein vollkommen proportionirter Zwerg; hingegegen die mit dem stickstoffhaltigen Zusatz und ohne allen Zusatz von Aschenbestandtheilen gezogene Pflanze war nicht proportionirt, sondern hatte unverhältnissmässig lange Blätter mit lebhafterem Grün und eine Blüthe; — aber beide Pflänzchen hatten gleiches Gewicht.

3. Die mit Zusatz gewisser Aschenbestandtheile und mit stickstoffhaltigem Zusatz gezogenen Haferpflanzen (23, 24 und 29) waren sehr kräftige Pflanzen. Die mit gleicher Menge stickstoffhaltigem Salze ohne allen Zusatz von Aschenbestandtheilen gezogene Pflanze (Versuch 4) starb dagegen schon ab im ersten Blatt.

Fehlten aber einige der bei jenen kräftigen Pflanzen zugesetzten Aschenbestandtheile in der Mischung, so starben die Pflanzen entweder in der ersten Entwickelung oder sie wurden weit weniger kräftig, ihre Farbe sehr bleich und ihre Bildung ganz abnorm.

4. Grössere Mengen gewisser Aschenbestandtheile der Zuckerkohle zugesetzt, ohne den stickstoffhaltigen Zusatz zu vermindern, bewirkten eine kräftigere Assimilation und Vermehrung der Blüthen. (Versuch 24 und 29.)

Fasst man nun diese Resultate zusammen, so scheint daraus zu folgen:

„dass sowohl gewisse Aschenbestandtheile (nebst gewissen „stickstoffhaligen Verbindungen) sich im Boden befinden „müssen, wenn diese Pflanze normal und kräftig wach„sen soll,

„dass diese Pflanze also nothwendig Aschenbestandtheile „bedarf.

5. Nimmt man von den Aschenbestandtheilen nur Kieselsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kali, Kalk und Talkerde in die Mischung auf, (nebst dem stickstoffhaltigen Salze), so

wächst die Haferpflanze zwar weit kräftiger, als ohne diese Aschenbestandtheile, aber die Pflanze wird sehr bleich, unkräftig und abnorm.

6. Fügt man aber zu dieser Mischung nur wenig oxydulhaltiges Eisenoxyd hinzu, so ist die Wirkung auf diese Pflanze höchst überraschend, denn nun erscheint eine Pflanze mit normal dunkelgrüner Farbe, die Blätter von üppiger Kraft, normaler Steifheit und Rauheit, das Gewicht dieser Pflanze übersteigt das doppelte der ohne Eisenzusatz gezogenen Pflanze, aber es bleibt doch noch etwas Abnormes, denn es zeigten sich Spuren von vertrockneten Stellen in der Mitte des Blattes; auch in Halm und Knoten bleibt noch etwas Abnormes.

Zu viel Eisen vermehrt die vertrockneten Stellen auf den Blättern und verhindert die Blüthenbildung.

7. Setzt man zu der oben genannten Mischung mit Eisen wenig kohlensaures Manganoxydul, so erhält man eine sehr kräftige Pflanze ohne Spuren von vertrockneten Stellen auf den dunkelgrünen Blättern mit normal gebildetem Halm und kräftigen Halmknoten.

Die Assimilation scheint durch Mangan auch verstärkt zu werden, wenigstens spricht das grössere Gewicht der Pflanze des Versuchs 24 im Vergleich mit der von 21 dafür.

Das Mangan bringt aber eine Abnormität in die Bildung der Scheide des letzten Blattes, indem dieselbe um ihre Achse gedreht erscheint, was dem Durchbruch der Blüthenähre etwas hinderlich ist.

An den Nebenhalmen fand sich diese Abnormität aber nicht, wesshalb sie in der Quantität des Mangans zu liegen scheint.

8. Ob das Natron für diese Pflanze nothwendig ist, dafür sprechen diese Versuche nicht entscheidend, aber es scheint doch in dem Fall günstig zu wirken, wenn zu viel Mangan im Boden ist, indem es die durch das Mangan bewirkte Abnormität in der letzten Blattscheide aufhebt. Ist aber kein Kali in der Mischung, so findet gerade das Gegentheil statt, indem nun das Natron die Drehung der letzten Blattscheide nicht nur verstärkt, sondern das letzte Blatt nun selbst gewunden erscheint (bei Gegenwart von Mangan) nach Versuch 27.

9. Das Natron kann das Kali ersetzen, aber auf Kosten der Stärke der Haferpflanze.

10. Talkerde kann die Kalkerde nicht ersetzen. (Versuch 10 und 11.)

11. Wenn die Phosphorsäure in der Mischung fehlt, und Kieselsäure, Kali, Kalkerde, Talkerde und Schwefelsäure sind darin vorhanden: so wirkt die Düngung mit dem stickstoffhaltigen Salz mehr, als wenn die Schwefelsäure in der Mischung fehlt, und die Phosphorsäure darin vorhanden ist, (nach Versuch 13 und 14). In beiden Fällen sind es nur sehr schwache, aber regelmässig gebildete Pflanzen, von denen die ohne Zusatz von Phosphorsäure gezogene, merkwürdiger Weise eine vollständige Frucht trug (wegen dem grossen Vorrath im Samenkorn); die mit Zusatz von Phosphorsäure, aber ohne Schwefelsäure gezogene hingegen trug keine Frucht (weil der Schwefelgehalt im Haferkorn nur sehr gering ist.)

„Dieses scheint deutlich für die Wichtigkeit beider Säuren „zu sprechen in Bezug auf Assimilation der Nahrungs- „stoffe der Pflanze."

Am deutlichsten tritt die Wichtigkeit der Schwefelsäure und der Phosphorsäure aber hervor, wenn man die Gewichte der Pflanzen der Versuche 13, 14 und 15 mit dem Gewichte der Pflanzen von Versuch 5 und 6 vergleicht.

12. Ohne Kieselsäure in der Mischung bleibt die Pflanze ein niederliegender, glatter, bleicher Zwerg,

ohne Kalkerde stirbt diese Pflanze schon im zweiten Blatt,
ohne Kali oder Natron wird sie nur 3 Zoll lang,
ohne Talkerde bleibt sie schwach und niederliegend,
ohne Phosphorsäure bleibt sie sehr schwach, aber aufrecht und normal geformt,
ohne Schwefelsäure noch schwächer, aufrecht und normal geformt, aber ohne Frucht,
ohne Eisen bleibt sie sehr bleich, unkräftig und abnorm,
ohne Mangan erreicht sie nicht ihre volle Kraft und wenig Blüthen.

Es scheint also aus diesen Versuchen zu folgen,

„dass:

Kieselsäure
Phosphorsäure
Schwefelsäure
Kali
Kalkerde
Talkerde
Eisen
Mangan

„diejenigen Aschenbestandtheile sind, welche die Hafer- „pflanze nothwendig bedarf".

13. Ob diese Pflanze aber Chlor bedarf oder nicht, darüber entscheiden diese Versuche nicht, denn obgleich die Zuckerkohle und die Zusätze frei von Chlor waren (der Versuch mit Salmiak

ausgenommen), so fand sich doch in dem Wasserauszug der verkohlten Pflanzen 23 und 29 ein entschiedener, wenngleich unwägbarer Chlorgehalt, der nicht durch das Saatkorn allein in die Pflanze gekommen sein konnte, da sich in dem Saathafer nur weit geringere Spuren von Chlor befanden. (Die anderen Pflanzen wurden nicht auf Chlor geprüft.) Das destillirte Wasser, womit die Pflanzen begossen wurden, war aber nur einmal destillirt.)

14. Der gänzliche Mangel an Fruchtansatz bei den Pflanzen der Versuche 24 und 29 hat vermuthlich seinen Grund darin, dass die Jahreszeit zu weit vorgerückt war, denn die Versuche 16 bis 29 begannen erst im Monat Juni, die übrigen aber schon im März. Diese Vermuthung erscheint dadurch einigermassen gerechtfertiget, dass die Pflanze eines im Februar angestellten

Tafel zur Uebersicht der Versuche.

Nummer des Versuchs.	Kieselsäure.	Kali.	Natron.	Kohlensaurer Kalk.	Phosphorsaurer Kalk.	Phosphors. Ammoniak-Talkerde.	Schwefels. Kalkerde.	Schwefels. Kali.	Kohlensaure Talkerde.	Eisen-Oxyd mit Oxydul.
1.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5.	0,075	0,03	—	0,5	0,04	—	0,03	—	0,02	0,02 [2])
6.	0,075	0,03	—	0,5	0,1	—	0,1	—	0,05	—
7.	—	(0,03 [1])	—	0,5	0,1	—	0,1	—	0,05	—
8.	1,0	—	—	0,5	0,1	—	0,1	—	0,05	—
9.	0,55	—	—	0,5	0,04	—	0,02	—	0,02	—
10.	0,075	0,03	—	—	—	0,08	—	0,02	0,07	—
11.	0,075	0,03	—	0,5	—	0,08	—	0,02	0,07	—
12.	0,075	0,03	—	0,5	0,1	—	0,1	—	—	—
13.	0,075	0,03	—	0,5	—	—	0,1	—	0,05	—
14.	0,075	0,03	—	0,5	0,1	—	—	—	0,05	—
15.	0,075	0,03	—	0,5	—	—	—	—	0,05	—
16.	0,075	0,03	—	—	—	—	—	—	—	—
17.	0,075	0,03	—	0,5	0,1	—	0,1	—	0,05	—
18.	0,075	0,03	—	—	0,04	—	0,03	—	—	—
19.	0,075	0,02	0,01	0,5	0,04	—	0,03	—	0,02	—
20.	0,075	0,03	—	0,5	0,04	—	0,03	—	0,02	0,1
21.	0,075	0,03	—	0,5	0,04	—	0,03	—	0,02	0,01
22.	0,075	0,02	0,01	0,5	0,04	—	0,03	—	0,02	0,1
23.	0,075	0,03	—	0,5	0,04	—	0,03	—	0,02	0,1
24.	0,115	0,046	—	0,5	0,1	—	0,03	—	0,05	0,03
25.	0,075	0,03	—	0,5	0,04	—	0,03	—	0,02	—
26.	0,075	0,03	—	0,5	0,04	—	0,03	—	—	0,1
27.	0,075	—	0,03	0,5	0,04	—	0,03	—	0,02	0,1
28.	0,075	—	0,03	0,5	0,04	—	0,03	—	0,02	0,1
29.	0,1	0,03	0,01	0,5	0,04	—	0,1	—	0,04	0,03

1) Kaligehalt des salpetersauren Kalis.

Vorversuchs mit gleichen Zusätzen wie bei Versuch 23 und in gleichen Verhältnissen, 5 reife Früchte trug, welche die Keimprobe gut bestanden. Dieser Versuch konnte aber nicht in die Reihe der obigen Versuche aufgenommeu werden, weil die Zusätze nicht ganz chemisch rein waren.

Der Verfasser behält sich aber vor, über die Frage, ob die oben als nothwendig aufgestellten Aschenbestandtheile für den Hafer auch zur vollständigen Fruchtbildung nothwendig und genügend sind, so wie über die Chlorfrage, Versuche im Frühjahr anzustellen; und hofft in den hier mitgetheilten Versuchen einiges Licht über einen Gegenstand verbreitet zu haben, der bis jetzt, wenigstens was die Nothwendigkeit der einzelnen Aschenbestandtheile betrifft, noch ziemlich im Dunkeln lag.

(Die Gewichte in Grammen.)

Kohlensaures Manganoxydul.	Stickstoffhaltige Düngung.					Farbe.	Zahl der Blüthen.	Zahl der Früchte.	Gew. d. trockn. Pflanze in Grammen.
	Kohlens. Ammoniak.	Salpeters. Ammoniak.	Salzs. Ammoniak.	Salpeters. Kalk.	Salpeters. Kali				
—	—	—	—	—	—	blassgrün	—	—	0,05
—	0,04	—	—	—	—	grün	1	—	0,05
—	0,1	—	—	—	—	—	—	—	0,000
—	—	0,1	—	—	—	—	—	—	0,000
—	—	—	—	—	—	grün	1	—	0,1
—	—	0,05	—	0,03	—	sehr bleich grüngelb	5	5 verküm.	0,37
—	—	—	—	—	0,064	sehr bleich grüngelb	1	—	0,13
—	—	0,05	—	0,03	—	krank	—	—	0,006
—	—	—	—	0,03	—	krank	—	—	0,01
—	—	0,04	—	—	—	krank	—	—	0,001
—	—	0,04	—	—	—	sehr bleich gelbgrün	Blüthenbild. unterbrochen		0,30
—	—	0,05	—	0,03	—	sehr bleich gelbgrün			0,32
—	—	0,05	—	0,03	—	grün	3	1 vollständ.	0,17
—	—	0,05	—	0,03	—	grün	2	—	0,12
—	—	0,1	—	0,03	—	grün	2	—	0,12
—	—	0,05	—	—	—	krank	—	—	0,001
—	—	0,04	0,02	0,03	—	sehr bleich gelbgrün	3	—	0,24
—	—	0,1	—	—	—	desgl.	4	—	0,21
—	—	0,1	—	—	—	sehr bleich	—	—	0,10
—	—	0,1	—	—	—	dunkelgrün	—	—	0,40
—	—	0,1	—	—	—	dunkelgrün	5	—	0,49
—	—	0,1	—	—	—	dunkelgrün	—	—	0,16
0,01	—	0,1	—	—	—	dunkelgrün	—	—	1,09
0,01	—	0,1	—	—	—	dunkelgrün	15	—	1,29
0,01	—	0,1	—	—	—	sehr bleich	2	—	0,57
0,01	—	0,1	—	—	—	dunkelgrün	—	—	0,36
0,01	—	0,1	—	—	—	dunkelgrün	—	—	0,57
0,01 [2])	—	*0,1*	—	—	—	dunkelgrün	3	—	0,28
0,01	—	*0,1*	—	—	—	dunkelgrün	14	—	1,46.

[2]) *Später zugesetzt.*

XLV.

Analyse der Asche eines Heuschobers.

Hr. Alois von Hubert machte folgende Mittheilung in der Versammlung von Freunden der Naturwissenschaften in Wien vom 14. Januar 1848:

Im Herbste des vorigen Jahres wurde auf einer gräflich Wenckheim'schen Herrschaft im Banat ein nach Angabe aus mehr als 2000 Centnern bestehender *Heuschober in Brand* gesteckt; nach dem Brande fand man als Rückstand einen *schlackenartig zusammengeschmolzenen Klumpen.* Davon wurde ein Theil dem k. k. Hrn. General-Land- und Hauptmünzprobirer A. Löwe mit dem Ersuchen eingesendet, die Analyse desselben vorzunehmen. Dass die Asche bei der durch den Brand entstandenen Temperatur zu einer glasartigen Masse zusammenschmolz, ist dem Umstande zuzuschreiben, dass, wie dies die Analyse nachweist, die Asche *Kieselsäure* als vorwaltenden Bestandtheil enthält, welche mit den noch vorhandenen Basen, insbesondere hier Kali und Kalkerde, ein schmelzbares Silikat bilden konnte.

Ein ähnlicher Fall ereignete sich vor einigen Jahren auf einer Wiese zwischen Mannheim und Heidelberg, wo man nach einem Gewitter eine zusammengeschmolzene glasartige Masse fand, die man für einen Meteorstein hielt, bis die Untersuchung ergab, dass es kieselsaures Kali war; der Blitz hatte nämlich in einen Heuhaufen eingeschlagen, und an dessen Stelle fand man nichts weiter als die zusammengeflossene Asche des Heues.

Die Analysen der Pflanzenaschen, deren die meisten bisher in Liebig's Laboratorium ausgeführt wurden, gehören zu den chemisch-analytischen Untersuchungen der Neuzeit. Es wäre im Interesse der Pflanzenphysiologie und Agricultur von grösster Wichtigkeit, genau ausgeführte Analysen von verschiedenen Pflanzenaschen und aus den verschiedensten Gegenden zu besitzen, indem aus diesen die Daten geschöpft werden könnten, welche zur Lösung einiger wichtigen Fragen, als: das Vorkommen gewisser Bestandtheile in bestimmter Menge, die gegenseitige Vertretung gewisser Bestandtheile, dann die bestimmte Sättigungscapacität, in den Pflanzen beitragen würden. Um die-

en Anforderungen zu genügen, ist es nothwendig, die Resultate er verschiedenen Analysen so darzustellen, dass sie leicht und bersichtlich mit einander verglichen werden können, was dadurch rzielt wird, dass man dieselben nicht gruppirt, sondern so wie sie nmittelbar die Analyse ergiebt, *einzeln* anführt; um so mehr, als an aus der Analyse nicht mit Bestimmtheit zu ersehen im Stande t, auf welche Weise die Bestandtheile in den Pflanzen mit inander verbunden sind.

Da ich von dem Herrn General-Münzprobirer mit der Ana- se dieser Heuasche beauftragt wurde, so nahm ich zuerst eine enaue qualitative Untersuchung derselben vor, und fand darin ohle, Kieselerde, Kalkerde, Talkerde, Eisenoxyd, Manganoxydul, hosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor, Kali und Natron.

Nach der vorgenommenen qualitativen Analyse überzeugte h mich vorläufig von der Beschaffenheit der Asche in Bezug uf ihre Aufschliessbarkeit und auf die Menge der darin enthal- enen Phosphorsäure, indem der verschiedene Gehalt derselben ine besondere Abweichung des Verfahrens bei der nachfolgenden uantitativen Analyse erheischt. Ich habe dem oben angeführten runde zufolge die Resultate einzeln dargestellt, wenn auch Chlor ur als Chlornatrium (wenn solches vorhanden ist) oder als Chlor- alium sonst in Rechnung gebracht werden müsste; Mangan habe h als $\dot{M}n + \ddot{M}n$ berechnet, da dasselbe stets als solches in der sche enthalten ist; ich habe nebstdem die Kohle als unwesent- chen Bestandtheil in Abzug gebracht und die übrigen Bestand- eile auf 100 berechnet, wodurch ich dem wissenschaftlichen wecke der mir übertragenen Arbeit mehr zu entsprechen glaubte.

Hiernach fand ich in 100 Theilen dieser geschmolzenen euasche:

Kohle	1,60
Kieselerde	52,40
Eisenoxyd	0,72
Schwefelsäure	0,20
Chlor	0,07
Phosphorsäure	6,25
Manganoxydul	1,02
Kalkerde	14,48
Talkerde	8,20
Kali	11,70
Natron	1,05
	99,67.

Nach Abzug der Kohle und Berechnung auf 100:

Kieselerde	53,428
Eisenoxyd	2,753
Schwefelsäure	0,204
Chlor	0,076
Phosphorsäure	9,432
Manganoxyduloxyd	1,045
Kalkerde	14,759
Talkerde	5,303
Kali	11,929
Natron	1,071
	100,000.

XLVI.

Ueber sogenannte Nassgallen (Slaniska) in Mähren, Bitterwasser, und das Wasser eines artesischen Brunnens in Wien.

In der Versammlung von Freunden der Naturwissenschaften in Wien vom 23. Juli 1847 theilte Herr Dr. Hörnes (Ber. d. Mittheilungen etc. 3. Bd.) mit, dass er im September verflossenen Jahres vom Hrn. Hofrath Ritter v. Kleyle den Auftrag erhalten habe, sich nach Seelowitz zu begeben, um die Ursache der den Ackerbau so sehr beeinträchtigenden, nassen Stellen (Slaniska) in der Nähe des auf dieser Herrschaft gelegenen Wirthschaftshofes *Neuhof* aufzufinden. Diese sogenanten *Slaniska* (Nassgallen) sind Stellen von 2 bis 30 Quadratklafter Ausdehnung mitten im fruchtbaren Ackerboden, welche jeder Bearbeitung trotzen. Im Frühjahre befindet sich an diesen Puncten eine 3 Fuss mächtige Schlammschichte von schwärzlich grauer Farbe, und wenn auch im Verlauf des Sommers einige dieser Stellen austrocknen, so können dieselben doch durchaus nicht zur Kultur verwendet werden. Es ist einleuchtend, dass derlei Stellen, besonders wenn sie sich sehr häufig mitten im fruchtbarsten Boden finden, die Kultur eines solchen Ackerlandes sehr erschweren, daher die Fruchtbarmachung dieser Stellen, insbesondere in der Nähe des Wirthschaftshofes sehr wünschenswerth schien. Zur genauen Erforschung des Untergrundes wurden zwei 9 Schuh tiefe Schächte an einer solchen schädlichen und an einer frucht-

baren Stelle abgeteuft. Es zeigte sich eine 1 Schuh mächtige, leberbraune Ackerkrume, hierauf folgte eine 3 Schuh mächtige Schicht einer durch Manganoxyd ganz schwarz gefärbten, ziemlich plastischen Erde, welche getrocknet eine schwärzlich graue Farbe annimmt, hierauf folgte eine 4 Schuh mächtige, gelbe Lehmschicht, welche auf nicht durchsunkenem, blauem Tegel lag. Bei dem zweiten Versuchsschachte auf gutem Grunde zeigte sich eine zwei Schuh mächtige Ackerkrume und keine schwarze Erde.

Zugleich wurden auch die nächst dem Karlshofe bei Grabung eines Brunnens zu Tage geförderten Erdmassen untersucht. Es fanden sich blauer Tegel, Mergel mit unbestimmbaren Fragmenten von Versteinerungen und ein mehr oder minder verwitterter Klebschiefer, den Glocker unter dem Namen *Saugschiefer* von dem nahe gelegenen Nikolschitz in seiner Mineralogie pag. 541 aufführt.

Schon Dr. Ami Boué erwähnt in seinem geognostischen Gemälde von Deutschland pag. 459 dieses Schiefers mit folgenden Worten: „Ueber glimmerigem Thone ruht, im Grunde eines gegen Norden offenen, kleinen Thales bei Nikolschitz eine Ablagerung von ungefähr 30 Fuss Mächtigkeit, die bis zu einer Höhe von 90 bis 100 Fuss über den Thalboden emporsteigt, wie dies einzelne Streifen desselben andeuten, welche in schildförmiger Lagerung auf dem Thone sich zeigen. — Der glimmerige Schiefer ist ausgezeichnet durch Nieren und Krystalle von Gyps, so wie durch grauen und gelblichen Mergel. Er scheint hier auf grauem oder gelblichem Töpferthon zu ruhen. Oberhalb dieser thonigen Lagen sieht man schwärzlichen oder blaulichen, blätterigen Mergel. Darüber folgen graulichweisse, im höheren oder geringeren Grade erhärtete, kalkige Mergel; auf diesen sieht man grauen, schiefrigen Mergel, braunlichen kalkigen Mergel, zuweilen von Kieselsubstanz durchdrungen oder kieselige Kerne umschliessend, ähnlich den Meniliten von St. Ouen bei Paris. Sodann erscheinen braunliche, sehr blätterige Mergel, dem Dysodil Cordier's nahe stehend, mit Lagen von bräunlichem und schwärzlichem Halbopal, schwärzlichen und bituminösen Schiefern, und mergelige, ziemlich dichte Kalksteine mit zumal in gewissen Schichten überaus häufigen Insecten-Ueberresten von den Abtheilungen der Dipteren, Koleopteren und Hymenopteren. Der dem Menilit nahe verwandte Halbopal enthält solche seltener.

Brauner, sehr blätteriger Mergel, mit Resten von Fischen und hornigen Insectentheilen überdecken das Ganze, auf ihnen zeigt sich kein anderes Gebilde. Zwei Bäche fliessen durch diese Ablagerung, die bei Nikolschitz nur eine Viertelstunde Länge und 6 Minuten Breite hat, und wieder bei Kreppitz erscheint. Ferner wird angegeben, dass die Ablagerung von Kreppitz von Herrn Custos Partsch aufgefunden worden sei.

In neuester Zeit wurde dieser Saugschiefer bei Gelegenheit der Eröffnung eines Steinbruches in einer Entfernung von 900 Klaftern in nördöstlicher Richtung vom Neuhofe in ganz frischem Zustande aufgefunden. Herr Verwalter Pellar hatte dem k. k. Mineralien-Kabinete den wohl erhaltenen Mitteltheil des Skelettes von *Anenchelum leptospondylum Heckel* eingesendet, welcher nebst mehreren Fischwirbeln und Schuppen von *Chaloessus longimanus Heckel* vorgezeigt wurden. Hr. Heckel, von dem obige Bestimmungen herrühren, ist mit einer wissenschaftlichen Untersuchung der Fischreste dieser Formation, welche sich nach den neuesten Einsendungen bis Inwald bei Wadowice erstrecken, beschäftiget, und bereitet die Bekanntmachung derselben vor.

Schon Glocker hat in seinem Vortrage über die Menilitformation in Mähren (Bericht über die Versammlung deutscher Naturforscher in Gratz 1843, pag. 139) die Erstreckung derselben bis Weisskirchen nachgewiesen. Nach demselben umfasst die Menilitregion daselbst auf dem linken Ufer der Betschwa ein Dreieck, welches durch die Puncte Bistrzitz, Unter-Tieschitz und Weisskirchen gebildet wird und dessen längste Seite vom Bistrzitzer Thiergarten unter einem kleinen Bogen über den L'Hotter Hof, dann über Rakow und Parschowitz bis dicht an die Betschwa bei Weisskirchen geht, und nahe zwei geographische Meilen beträgt. Aber auch die Menilitformation von Nikolschitz hat eine grössere Ausdehnung, als gewöhnlich angegeben wird, denn dieselbe bildet nicht nur die Unterlagen der Höhen von Nikolschitz und Kreppitz, sondern erstreckt sich in nördlicher und nordöstlicher Richtung weit über Mautnitz und Schüttborschitz aus. Auch der Berg Barkowan oberhalb Tieschan bei Klobouk östlich von Nikolschitz besteht aus Menilit. Ja Boué führt selbst Stücke von Butschowitz an. Verbindet man die Puncte Nikolschitz, Butschowitz und Weisskirchen durch eine Linie, so zeigt die-

selbe in gerader Richtung das nordöstliche Streichen des Karpathenzuges an, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese Kieselablagerung längs dem westlichen Abfalle der Karpathen fortsetzt und theilweise so, wie bei Kreppitz und Nikolschitz von mächtigen, gelblichen Lehm- und Sandschichten bedeckt sei, wodurch sie dem Auge des Geognosten entgeht, wenn sie nicht durch tiefe Schluchten, wie eben zu Nikolschitz, entblösst ist.

Eine fernere, interessante Thatsache wurde bei dieser geognostischen Begehung aufgefunden, nämlich das geologische Verhältniss dieser Menilitformation zum Leithakalke. Bekanntlich besteht der Berg zwischen Seelowitz, Nusslau und Bautschitz aus Leithakalk, welcher auf einem grobkörnigen Conglomerat, das ihm angehört, und welches an vielen Puncten im Wiener Becken seine Stelle vertritt, liegt. Dieses Conglomerat nun enthält Geschiebe von Menilit, ein Beweis, dass der Leithakalk sammt dem angehörigen Conglomerat jüngerer Bildung sei. Belegstücke wurden vorgezeigt nebst einer grossen Anzahl von Leithakalkversteinerungen, welche Herr Dr. Hörnes von Hrn. Matthäus Beyl, Pfarrer in Mautnitz, erhalten hatte, und worunter sich eine neue Art Pecten in Beziehung der guten Erhaltung auszeichnet.

Dieser Saugschiefer nun dürfte in seinen verschiedenen Verwitterungsstadien die Ursache obenerwähnter Nassgallen sein, welche Ansicht durch die chemische Untersuchung der Probestücke im Laboratorio des k. k. General-Land- und Haupt-Münzprobirers Löwe an Wahrscheinlichkeit gewann, da in allen übergebenen Probemustern sich keine Spur von Bittererde zeigte, welcher früher die Ursache der Unfruchtbarkeit dieser Stellen zugeschrieben worden war. In der ganzen Umgebung findet sich nämlich kein trinkbares Wasser, dasselbe muss von Weiten zugeführt werden. Der Grund liegt in dem Bittererde- und Natrongehalt der unterliegenden Mergel. Um trinkbares Wasser zu erhalten, wurden tiefere Brunnen gegraben, jedoch ohne Erfolg. Herr Dr. Redtenbacher, gegenwärtig Professor der Chemie an der k. k. Universität zu Prag, analysirte im Jahre 1836 das an das chemische Laboratorium der k. k. Universität zu Wien eingesendete, von einer ähnlichen Brunnengrabung nächst dem Galthofe gewonnene Wasser und fand Folgendes: Das Wasser, so wie es aus den Krügen herausgeleert wurde, war vollkommen klar und ungefärbt, einige Tage in einem verschlossenen Gefässe

der Ruhe ausgesetzt zeigte es keine Veränderung beim Oeffnen des Gefässes, keine Luftentwickelung und Trübung.

Der Geschmack ist deutlich salzig bitterlich, Geruch war gar keiner wahrzunehmen. Sein eigenthümliches Gewicht mit einem Meissnerischen Aräometer für Flüssigkeiten, die schwerer als Wasser sind, gemessen, zeigte sich = 1,0145 auf die Normaltemperatur von 14° R. reducirt.

Dasselbe besteht in 1000 Theilen aus:

Schwefelsaurer Bittererde (Bittersalz)	18,532
Schwefelsaurer Kalkerde (Gyps)	2,424
Chlornatrium (Kochsalz)	1,012
Kieselsäure	0,303
organische Substanzen	0,081
Wasser	977,848
zusammen	1000 Theile,

darin aber 22,352 fixe Bestandtheile.

Auch über die Anwendung dieses Bitterwassers wurde Folgendes erwähnt: Der Hauptbestandtheil dieses Wassers ist das Bittersalz, das auf ein Medicinalpfund über zwei Drachmen beträgt, die übrigen Bestandtheile spielen nur eine Nebenrolle, theils wegen der Art derselben, theils wegen der geringen Menge, in der selbe vorhanden. Das Wasser wird daher mit allem Rechte den *Bitterwässern* zugezählt.

Der Stärke nach gehört selbes zu den mittleren, denn es ist schwächer als das *Saidschützer*, aber stärker als das *Sedlitzer*, von denen das erstere auf ein Medizinalpfund über drei Drachmen, das letzte eine Drachme enthält. Von dem *Püllnaer* Wasser unterscheidet es sich vorzüglich durch den Mangel an Glaubersalz, wovon jenes eine gehörige Menge enthält. Denn das in unserm Wasser kein Glaubersalz enthalten, auch keine salzsaure Bittererde, ergab sich daraus, dass, als der fixe Rückstand nach dem Abdampfen einer grösseren Menge Wassers an der Luft stehen gelassen wurde, selber weder verwitterte noch zerfloss, was doch hätte geschehen müssen, wenn ersteres als ein verwitterndes, letzteres als ein zerfliessendes Salz darin enthalten gewesen wäre.

Unser Wasser wird daher eine ähnliche Wirkung wie das Saidschützer in Böhmen haben, nur eine etwas schwächere, und so wie alle Bitterwässer in geringer Gabe ein auflösendes, ein abführendes in stärkerer Gabe sein, und bei Anwendung dessel-

ben noch den Vorzug haben, dass es den Darmkanal nicht so sehr geschwächt zurücklässt. In Krankheiten des Unterleibes überhaupt, insbesondere bei krankhaft gesteigerter Schleimabsonderung, bei sinkender Kraft der Absorptionsorgane und den daher stammenden Unreinigkeiten des Magens und Darmkanals, bei hartnäckiger Verstopfung des letzteren; bei trägem Laufe des Blutes durch das Pfortadersystem und den dort wurzelnden Uebeln der Leber, der Milz, Hämorrhoiden, unter der Form von Kachexien sowohl als Nevrosen, der Gelbsucht, der Gicht, der Hypochondrie, der Melancholie, der verschiedenen Nachkrankheiten wird daher dieses Wasser stets vortrefflich für die dortigen Bewohner sowohl, als für die ferneren Kranken höchst erwünscht sein.

Um bloss eine leicht auflösende Wirkung zu bezwecken, wäre von diesem Wasser Morgens und Abends ein Becher von einem halben Seitel zu trinken, bei schwächlicheren mit weniger anzufangen, bei stärkeren Individuen auf höhere Grade zu steigen; um aber eine schnellere Stuhlentleerung hervorzubringen, müsste schon auf einmal ein Seitel getrunken werden, und nach Umständen, die dem Arzte zu bemessen bleiben, diese Gabe in kürzerer oder längerer Zeit wiederholt werden. Ausserdem könnte dieses Wasser noch zur Bereitung der Magnesia (kohlensauren Bittererde) benützt werden und verspräche eine ganz gute Ausbeute; nur dürfte diese Magnesia nicht zur Bereitung der gebrannten Magnesia benützt werden, da der in dem Wasser enthaltene Gyps in kohlensaure Kalkerde und diese durch Brennen in ätzende verwandelt werden würde. Besser aber liesse sich dieses Wasser durch blosses Abdampfen und Krystallisiren zur Bereitung des Bittersalzes benützen, was überdiess noch vom Glaubersalze frei, daher nicht verwitternd wäre, wie es das böhmische Bittersalz häufig ist.

Herr General-Land- und Haupt-Münzprobirer A. Löwe untersuchte ferner das Wasser eines neuen, in der Nähe des Galthofes gegrabenen, fünf Klafer tiefen Brunnens und theilte hierüber Folgendes mit:

Das Wasser ist klar, gelblich gefärbt, und besitzt einen salzig-bittern Geschmack. Es reagirt weder sauer noch alkalisch, und bleibt beim Kochen vollkommen klar.

Das specifische Gewicht desselben wurde = 1,018 bei 15° R. gefunden.

In 1000 Theilen Wasser sind enthalten:

Schwefelsaures Natron	9,85
Schwefelsaure Kalkerde	2,84
Schwefelsaure Bitterde	5,55
Chlornatrium	0,29
Wasser, organische Substanz	981,47
zusammen	1000,00 Theile.

Aus diesen beiden hier angeführten Analysen geht hervor, dass die daselbst befindlichen Mergel wie bei Püllna in Böhmen eine bedeutende Quantität Salztheile führen, deren Gewinnung und Benutzung wünschenswerth wäre.

Herr Prof. Ragsky sprach über die Analyse des Wassers aus dem artesischen Brunnen des Herrn J. Rüdlmann nächst der Mariahilfer-Linie. Das Wasser hat sich im Publicum den Ruf eines Mineralwassers erworben, und mehrere Aerzte wenden dasselbe versuchsweise bei Kranken an. Durch die k. k. Gesellschaft der Aerzte wurde Herr Dr. Ragsky veranlasst, die Analyse des Wassers vorzunehmen. Seiner Untersuchung zu Folge ist das Wasser klar, hat einen erfrischenden Geschmack, ein specifisches Gewicht von 1,0015 und enthält in 16 Unzen (32 Lothen) folgende Bestandtheile im wasserfreien Zustande berechnet:

Kohlensauren Kalk	2,800
Kohlensaure Magnesia	0,694
Schwefelsauren Kalk	1,979
Chlorcalcium	0,099
Chlormagnesium	1,553
Salpetersäure Magnesia	1,155
Salpetersaures Natron mit etwas salpetersaurem Kali	0,977
Kohlensaures Eisenoxydul	0,010
Kieselerde	0,132
Extraktivstoff, Spuren von Thonerde nebst Verlust	0,146
Summa	9,547 Wr. Grane.

Ferner enthält es in 26 Unzen 2,18 Gran freier Kohlensäure oder 4,44 Cubikzoll.

Berechnet man den trockenen Rückstand auf 100 Theile, *so sind* die Salze ferner in folgendem Verhältnisse enthalten:

kohlensaurer Kalk	29,334
kohlensaure Magnesia	7,270
schwefelsaurer Kalk	20,731
Chlorcalcium	1,037
Chlormagnesium	16,270
salpetersaure Magnesia	12,100
salpetersaures Natron mit etwas salpetersaurem Kali	10,235
kohlensaures Eisenoxyd	0,104
Kieselerde	1,382
Extraktivstoff, etwas Thonerde nebst Verlust	1,537
	100,000.

Vergleicht man mit diesem Ergebnisse die Analyse des festen Rückstandes, wie sie Herr Apotheker Dr. Girtler geliefert hat:

kohlensaurer Kalk	7,27
kohlensaure Magnesia	2,18
schwefelsaurer Kalk	0,78
Chlorcalcium	24,52
Chlormagnesium	38,33
Chlorkalium	1,41
schwefelsaure Magnesia	18,87
schwefelsaures Natron	6,14
Kieselerde	0,21
Extraktivstoff nebst Verlust	0,10
	100,00

so findet man, dass die meisten quantitativen Bestimmungen im hohen Grade unrichtig sind (denn Dr. Girtler fand um 13 p. C. zu wenig Kalk, um 10 p. C. zu viel Magnesia, und 32 p. C. zu viel Chlor und 15 p. C. Salpetersäure nebst Eisen fand er gar nicht). Es ist zu verwundern, dass Herr Dr. Girtler in dem Wasser Salze (Chlorcalcium neben schwefelsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia) annimmt, die chemisch neben einander nicht bestehen können, denn bekanntlich verwandelt sich Chlorcalcium in Berührung mit schwefelsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia sogleich in schwefelsauren Kalk und Chlornatrium oder Chlormagnesium. Bemerkenswerth ist das Wasser durch seinen Gehalt an Magnesiasalzen und salpetersauren Salzen, welche letztere in Mineralwässern sonst fehlen. Da das Wasser mehrfach von Aerzten in Anwendung gebracht wird, so werden wir über den wahren Werth desselben als Heilmittel nicht lange im Zweifel sein.

XLVII.

Untersuchungen russischer Mineralien.

Von

R. Hermann.

(11. Fortsetzung)

33) *Ueber das Vorkommen von Chrysolith im Talkschiefer des Ural.*

Kürzlich wurde von Herrn Barbot in der Gegend des Sysserskischen Hüttenwerkes ein Mineral aufgefunden, welches nach den damit angestellten Löthrohr-Proben neu zu sein schien, und deshalb Glinkit genannt wurde. Bei der Analyse aber, die Herr Lieutenant v. Beck im Bergcorps zu St. Petersburg ausführte, ergab es sich, dass dieses Mineral die Zusammensetzung des Chrysoliths besitze. Mit letzterer Ansicht stimmen auch meine Beobachtungen vollkommen überein.

Dieser Chrysolith findet sich im Katharinenburger Kreise, südlich von Syssersk, am Rerge Itkal, unfern des Sees gleichen Namens und in geringer Entfernung von dem bekannten Fundorte des Kämmererits und Rhodochroms.

Er ist eingewachsen in Talkschiefer, der seinerseits Chloritschiefer durchsetzt. Er bildet eckige, mitunter faustgrosse Stücke. Auf der Oberfläche sind diese Chrysolith-Massen stark gestreift und gefurcht. Auf dem Bruche zeigen sie deutliche Spuren von Spaltbarkeit. Ausserdem sind sie stark zerklüftet und sowohl auf der Oberfläche, als auf den Kluft- und Spaltungs-Flächen mit Eisenoxyd überzogen. Reine Stückchen sind durchsichtig, glänzend von Glasglanz, haben klein-muschligen Bruch und olivengrüne Farbe. Härte 6,5. Spec. Gew. 3,39—3,43.

Nach Herrn v. Beck bestand dieser Chrysolith aus:

Kieselsäure	39,208
Magnesia	44,064
Eisenoxydul	17,445
	100,717.

Ich habe dem nur noch beizufügen, dass der Chrysolith von Itkal, eben so wie die meisten andern Chrysolithe, eine nicht ganz unbeträchtliche Menge von Nickeloxyd enthält.

Nach meinen Versuchen bestand er aus:

		Sauerstoff.		Proportion.
Kieselsäure	40,04	20,78		1
Eisenoxydul	17,58	3,90		
Nickeloxyd	0,15	0,03	20,88	1,004
Magnesia	42,60	16,95		
	100,37.			

Die Zusammensetzung dieses Chrysoliths stimmt also vollkommen mit der allgemeinen Peridot-Formel $= \dot{R}_2\dddot{S}i$ überein.

Sehr merkwürdig und bisher noch nicht beobachtet, ist das Vorkommen des Chrysoliths von Itkal im Talkschiefer, also in einem metamorphischen Gesteine. Bisher wurde der Chrysolith ausschliesslich in vulkanischen, trappischen oder meteorischen Gebilden gefunden.

34) *Ueber einige neue Fundörter von krystallisirtem Serpentin und über die Gleichheit der Form von Serpentin und Chrysolith.*

Krystallisirter Serpentin ist bisher bloss an zwei Orten gefunden worden. Nämlich zu Snarum in Norwegen und an einem anderen, nicht mit völliger Gewissheit bekannten Orte, (angeblich Chursdorf bei Penig in Sachsen) wo er in Weissstein eingewachsen vorgekommen sein soll.

Die Form der Serpentin-Krystalle von Snarum stimmt nach Quenstädt's Untersuchungen vollkommen mit der Form des Chrysoliths überein.

Von den Krystallen des anderen Fundortes hat Haidinger folgende Abmessungen gegeben.

Fig. 1.

Vertikales rhombisches Prisma : $d = (\frac{1}{2} a : b : \infty c) =$ 82° 27′.

Querfläche : b
Längsfläche : s
Querprisma : $o = (a : \infty b : c) =$ 128° 31′,
„ : $r = (\frac{1}{2} a : \infty b : c) =$ 92° 4′.
Hauptoctaëder : $P = (a : b : c) =$ 139° 39′, 105° 26′, 88°, 26′,
Rhombenoctaëder : $n = (\frac{1}{2} a : b : c) =$ 117° 23′, 107° 15′, 104° 6′.

Auf den ersten Blick scheinen diese Abmessungen verschieden zu sein von denen des Chrysoliths. Giebt man aber dem oben abgebildeten Krystalle eine andere Stellung; betrachtet man nämlich:

die Querfläche b als Längsfläche;
die Längsfläche s als Geradendfläche;
die Querprismen r und o als vertikale Prismen und
das vertikale Prisma d als Längsprisma;

so stimmen die Abmessungen auch diese Serpentin-Krystalle sonahe mit denen des Chrysolits überein, als man diess bei der matten Beschaffenheit der Flächen erwarten kann. Sie verhalten sich nämlich wie folgt:

	Chrysolith.	Serpentin.
Vertik. rhomb. Prisma	$n =$ 130° 2′	
„ „ „	$s =$ 94° 3′	
Längsprisma	$k =$ 80° 58′	
Hauptoctaeder	$e =$ 85° 15′, 139° 55′, 108° 31′	
Rhombenoctaëder	$f =$ 107° 46′, 101° 51′, 19° 41′,	
		$(o) =$ 128° 31′
		$(r) =$ 92° 4′
		$(d) =$ 82° 27′
		$(P) =$ 88° 26′, 139° 34′, 105° 26′
		$(n) =$ 107° 15′, 104° 6′, 117° 23′.

Hiernach bleibt es wohl keinem Zweifel unterworfen, dass die von Haidinger untersuchten Serpentin-Krystalle dieselbe Form wie die Serpentin-Krystalle von Snarum hatten.

Es bleibt jetzt nur noch übrig die Frage zu lösen: sind diese Serpentin-Krystalle ächte Krystalle oder Afterbildungen?

Die Ansichten der Mineralogen stehen sich in dieser Beziehung schroff gegenüber. Tamnau und Scheerer halten

sie für ächte Krystalle. Quenstädt, Blum und, wie es scheint, die meisten anderen Mineralogen, halten sie für Pseudomorphosen.

Die Ansicht der letzteren Partei stützt sich besonders auf den anscheinend zersetzten Zustand der beobachteten Serpentin-Krystalle, auf die Verschiedenheit der Mischung von Serpentin und Chrysolith, und auf den Umstand, dass man in einem Serpentin-Krystalle von Snarum einen Kern von Chrysolith gefunden haben soll.

Ich bin der Ansicht von Tamnau und Scheerer.

Was den Umstand anbelangt, dass die Mischung des Serpentins von der des Chrysoliths abweicht, so folgt daraus noch nicht, dass deshalb auch die Form beider Mineralien verschieden sein müsse.

Wir kennen jetzt eine grosse Anzahl von Mineralien, die bei gleicher Form verschiedene, stöchiometrische Konstitution besitzen. Merkwürdige Beispiele der Art sind: Titaneisen und Eisenglanz; Wolfram, Columbit und Ytteroilmenit; Schörl, Achroït und Rubellit; Zoisit, Bucklandit und Orthit; Cordierit, Aspasiolith etc. Auch der Umstand, der mir übrigens noch zweifelhaft scheint, weil er zu isolirt dasteht, dass man zu Snarum einen Serpentin- Krystall gefunden haben soll, dessen Kern aus Chrysolith bestand, würde noch nicht beweisen, dass sich der Serpentin aus Chrysolith gebildet habe. Er erklärt sich ganz einfach aus der gleichen Form der Moleküle von Chrysolith und Serpentin, und aus der davon abhängenden Möglichkeit, zusammen krystallisiren zu können. Wir haben einen ganz analogen Fall an den Pistazit-Krystallen von Sillböhla in Finnland. Diese Krystalle enthalten nach Nordenskiöld einen Kern von Orthit. Hier kann man doch unmöglich annehmen, dass der Pistazit aus Orthit entstanden sei! — Solche Krystall-Verbindungen sind übrigens sehr häufig. Sie entstehen, wie sich nicht läugnen lässt, oft durch Pseudomorphose. Oft aber sind sie Producte der Heteromerie, namentlich in allen den Fällen, wo sich nachweisen lässt, dass die verschiedenartigen Bestandtheile eines Krystalls im frischen Zustande gleiche Form besitzen. Ich bin sogar geneigt, die so häufigen Uebergänge der in der Cordieritform krystallisirenden Mineralien in Glimmer für Heteromerien zu halten, weil sowohl die Cordierite, als auch mehrere

Glimmerarten spaltbar sind, nach einem gleichwinkligen, sechsseitigen Prisma und der geraden Endfläche.

Gegen die Ansicht, dass die beobachteten Serpentin-Krystalle aus Chrysolith entstanden seien, spricht noch der äussere Habitus der Serpentin-Krystalle, der von dem der Chrysolith-Krystalle auffallend abweicht, und der Umstand, dass bisher noch kein Chrysolith in den Gesteinen gefunden wurde, in denen die Serpentin-Krystalle vorkommen, nämlich im Serpentin und im Weisssteine.

Uebrigens habe ich kürzlich an mehreren Stellen des Urals krystallisirten Serpentin aufgefunden, der so frisch ist und so ausgezeichnete Spaltbarkeit besitzt, dass ihn wohl Niemand für pseudomorph halten wird. Die Spaltungs-Flächen dieses Serpentins bildeten Winkel, die mit den Winkeln des Chrysoliths übereinstimmen. Dieser Umstand scheint mir geeignet die letzten Zweifel über die Gleichheit der Form von Serpentin und Chrysolith zu heben.

Es findet sich nämlich krystallisirter Serpentin im Ural an folgenden Punkten:

1) In der Gegend von Miask, am See Auschkal.

2) In der Nähe von Kyschtymsk, an der Barsowka.

3) In der Gegend von Katharinenburg, zu Pyschminsk und

4) sieben Werst südlich von den Smaragdbrücken am Balschoi Reft.

Den krystallisirten Serpentin vom See Auschkal erhielt ich zu Miask unter der Bezeichnung von Diallag. Es ist wahrscheinlich dasselbe Mineral, welches auch G. Rose als Diallag vom See Auschkal erwähnt. Er bildet krystallinische Massen, bestehend aus zolllangen, in verschiedenen Richtungen unter einander verwachsenen Krystallen. Diese krystallinischen Massen sind eingewachsen in dichten Serpentin von licht olivengrüner Farbe, und begleitet von Magneteisen, welches dem Serpentin in Körnern eingesprengt ist, theils denselben in Adern und kleinen Gangtrümern durchsetzt.

Die äusseren Umrisse der Serpentin-Krystalle liessen sich wenigstens an dem Stücke, welches ich besitze, nicht bestimmen, da die Krystalle zu sehr verwachsen waren. Doch ist alle Hoffnung verhanden, dass man bei genauerem Nachsuchen an dem *bezeichneten* Orte vollkommen ausgebildete Krystalle finden wird.

Dagegen besass die krystallinische Serpentin-Masse so ausgezeichnete Spaltbarkeit, dass sich sowohl die Spaltungs-Richtungen, als auch die Spaltungs-Winkel bestimmen liessen.

Von Spaltungs-Richtungen liessen sich besonders drei vertikale Richtungen nachweisen, die zu einander unter Winkeln von 90°, 95° und 70° geneigt waren

Diese Richtungen und Winkel entsprechen den Chrysolith-Flächen: M, T, s und r; also der Querfläche M, der Längsfläche T und den Flächen der beiden vertikalen Primen s und r. Die Winkel dieser Flächen betragen nämlich:

$$M : T = 90^\circ\ 0'$$
$$s = (a : \tfrac{1}{2}\ b : \infty\ c) = 94^\circ\ 3'$$
$$r = (a : \tfrac{1}{3}\ b : \infty\ c) = 71^\circ\ 10'.$$

Der Glanz der Serpentin-Flächen ist verschieden. Die Längsfläche ist glatt und glänzend von Perlmutterglanz. Die Querfläche M ist in vertikaler Richtung stark gestreift. Die Fläche der Prismen s und r sind glatt, aber wenig glänzend, von Fettglanz.

Ausserdem ist der krystallisirte Serpentin vom See Auschkal an den Kanten durchscheinend olivengrün. Etwas härter als Kalkspath und weicher als Apatit. Pulver grünlich weiss. Spc. Gew. 2,57.

Das Mineral wird beim Eindampfen mit Schwefelsäure leicht zerlegt.

Als Resultat der Analyse erhielt ich:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	40,21	20,86	
Thonerde	1,82	—	
Eisenoxydul	9,13	2,02	15,95
Talkerde	35,09	13,93	
Wasser	13,75	12,17	
	100,00.		

Diese Zusammensetzung entspricht der Serpentin-Formel $\dot{R}_3\ddot{S}i_2 + 2\dot{H}$.

Der krystallisirte Serpentin von der Barsowka bei Kyschtymsk findet sich unter den Geschieben der dortigen Goldseife. Er ist porphyrartig, in einzelnen Krystallen eingewachsen in derben, schwarzen Serpentin. Die Krystalle bestehen aus Combinationen, in denen, ausser den Flächen der Prismen, auch noch die gerade Endfläche und Octaëderflächen auftreten. Sie

erreichen die Länge von $\frac{1}{2}$ Zoll und mehr bei halber Dicke. Aeusserlich sind die Krystalle rauh und gestreift. Auf der Hauptspaltungsfläche *T* sind sie stark glänzend von metallischem Perlmutterglanz. Farbe olivengrün ins Tombakbraune. An den Kanten durchscheinend. Spc. Gew. 2,42.

Ich habe diese Krystalle nur so weit untersucht, als es nöthig war, um mich von ihrer Identität mit Serpentin zu überzeugen. Beim Glühen verloren sie 14,0% Wasser. Beim Eindampfen mit Schwefelsäure wurde das Mineral zerlegt. Es blieben 40,0% Kieselsäure. In der Lösung fand sich nur Magnesia, Eisenoxyd, und geringe Mengen Nickeloxyd.

Krystallisirter Serpentin findet sich ausserdem noch häufig eingewachsen in einem schöngrünen, derben Serpentin, der im Distrikt von Katharinenburg, sieben Werst südlich von den Smaragdbrücken, zu Tage geht, und in dem Serpentin, der die Anhöhen in der Nähe von Pyschminsk bildet.

Derselbe bildet krystallinische Körner von der Grösse der Erbsen. Aeusserlich sind diese Körner uneben und gestreift. Sie sind spaltbar, sehr vollkommen nach einer Richtung, die wahrscheinlich der Fläche *T* entspricht, weniger vollkommen nach einigen anderen Richtungen. Die Hauptspaltungfläche ist stark glänzend, von glasartigem Perlmutterglanz. Farbe licht olivengrün. In dünnen Blättchen durchsichtig. Beim Glühen verlor dieser Serpentin 14% Wasser. Ausserdem zeigten sich als Bestandtheile bloss Kieselsäure, Talkerde und Eisenoxydul.

Als krystallisirten Serpentin möchte ich ebenfalls den Schillerspath von der Baste am Harz in Anspruch nehmen. Denn seine äussere Beschaffenheit und seine Spaltbarkeit stimmt mit der des krystallisirten Serpentins überein. Der Schillerspath ist nämlich spaltbar, sehr vollkommen nach einer Richtung, weniger vollkommen nach einer anderen, die nach Hausmann mit der ersteren einen Winkel von ungefähr 130° bildet. Beim Serpentin ist der Winkel $s : T = 132° 30'$; beim Chrysolith = $132° 58'$. Die nach Köhler, etwas abweichende Zusammensetzung des Schillerspaths vom Serpentin, liesse sich wohl dadurch erklären, dass der Schillerspath so verwachsen ist mit dem Gesteine, dass es schwer sein dürfte, ganz reine Substanz zur Analyse zu erhalten. Auch die Formel des Schillerspaths = $\dot{R}_5\ddot{S}i_4 + 4\dot{H}$ oder $4\dot{R}\ddot{S}i + \dot{M}g\dot{H}_4$ ist unwahrscheinlich.

35) *Ueber die Gleichheit der Form von Villarsit und Chrysolith.*

Der Villarsit findet sich zu Traversella in Piemont, in Begleitung von Magneteisen.

Nach Dufrenoy ist er dem Serpentin sehr ähnlich; doch enthält er viel weniger Wasser.

Seiner stöchiometrischen Constitution nach kann er als ein wasserhaltiger Chrysolith betrachtet werden, nach der Formel: $2\dot{R}_2\ddot{S}i + \dot{H}$.

Krystallsystem ein und einaxig.

Grundform: Rhombenoktaëder von 139° 45′, 106° 52′, 86_0 56′.

Giebt man dieser Grundform die Stellung des Hauptoktaëders des Chrysoliths, indem man seine Hauptaxe in die Lage der kürzern Horizontalaxe des Chrysoliths bringt, so stimmen die Grundformen von Chrysolith, Serpentin und Villarsit nahe überein.

Es ergaben nämlich die Abmessungen des Hauptoktaëders folgende Winkel:

Chrysolith. (Mohs.)	Serpentin. (Haidinger.)	Villarsit. (Dufrenoy.)
139°55′, 85°15′, 108°31′;	139°34′, 88°26′, 105°26′;	139°45′, 86°56′, 106°52′.

Man kann also annehmen, dass Chrysolith, Serpentin und Villarsit dieselbe Form haben. Da sie aber eine ganz verschiedene, stöchiometrische Constitution besitzen, so gehören sie zu einer neuen Gruppe heteromerer Mineralien, der Peridot-Gruppe, die, wie die Epidot- und Cordierit-Gruppen dadurch ausgezeichnet wird, dass zu ihr wasserfreie und wasserhaltige Mineralien gehören.

Die Peridot-Gruppe würde durch folgende Mineralien gebildet werden;

1) Monticellit ?

2) Batrachit $= \left.\begin{matrix}\dot{Ca}_2\\ \dot{Mg}_2\\ \dot{Fe}_2\end{matrix}\right\}\ddot{S}i$

3) Chrysolith $= \left.\begin{matrix}\dot{Mg}_2\\ \dot{Fe}_2\end{matrix}\right\}\ddot{S}i$

4) Fayalith $= \dot{Fe}_4\ddot{S}i$

5) Knebelit $= \left.\begin{matrix}\dot{Fe}_2\\ \dot{Mn}_2\end{matrix}\right\} \ddot{Si}$

6) Tephroit $= \dot{Mn}_2\ddot{Si}$

7) Villarsit $= 2\left.\begin{matrix}\dot{Mg}_2\\ \dot{Fe}_2\\ \dot{Mn}_2\end{matrix}\right\} \ddot{Si} + \dot{H}$

8) Serpentin $\left.\begin{matrix}\dot{Mg}_3\\ \dot{Fe}_3\end{matrix}\right\} \ddot{Si}_2 + 2\dot{H}$

36) *Ueber ein neues Vorkommen von Marmolith.*

Als Fundörter des Marmoliths waren bisher nur einige Gegenden Nordamerikas bekannt. Kürzlich habe ich dieses Mineral auch zu Orijervfi in Finnland gefunden. Der finnische Marmolith unterscheidet sich aber von dem amerikanischen durch seine Structur; er ist nämlich dicht, während der amerikanische blättrig ist. Man muss daher zwei Varietäten von Marmolith unterscheiden: dichten und blättrigen.

Der dichte Marmolith von Orijervfi findet sich auf den dortigen Erzgängen als knollige und nierenförmige Ausscheidungen aus Hornblende- und Talk-Gesteinen in Begleitung von Kupferkies, Eisenkies und Bleiglanz.

Bruch gross- und flach-muschlich. Bruchflächen dicht, matt, durch Begreifen glänzend werdend, von Fettglanz. An den Kanten stark durchscheinend. Spröde. Licht lauchgrün ins Olivengrüne. Pulver grünlich-weiss. Etwas härter als Kalkspath. Spec. Gew. 2,44.

Das Mineral hat demnach die grösste Aehnlichkeit mit dem edlen Serpentin; es ist mir sogar wahrscheinlich, dass mancher edle Serpentin dichter Marmolith sein dürfte.

In der Zange erhitzt, leuchtet das Mineral stark, ohne zu schmelzen. Die erhitzten Kanten werden dabei weiss und undurchsichtig.

Im Kolben erhitzt giebt das Mineral viel Wasser, wobei es stellenweis seine Farbe verändert und schwarz wird.

Von Schwefelsäure wird das Mineral leicht und ohne Aufbrausen zerlegt. Es scheidet sich Kieselerde ab, und in der

Lösung findet sich Talkerde und Eisenoxydul, ohne Kalk, Thonerde oder Nickeloxyd.

Als Resultat der Analyse erhielt man:

		Sauerstoff.		Gef. Proportion.	Angenommen.
Kieselsäure	40,00	20,78		6,0	6
Eisenoxydul	1,80	0,39	17,22	4,97	5
Talkerde	42,40	16,83			
Wasser	15,80	14,00		4,04	4
	100,00				

Die Sauerstoff-Proportionen von $\ddot{Si}$, $\dot{Mg} + \dot{Fe}$ und $\dot{H}$ verhalten sich also im Marmolith wie $6 : 5 : 4$. Im Serpertin verhalten sie sich dagegen wie $4 : 3 : 2$.

Die Marmolith-Formel ist daher: $3\left.\begin{matrix}\dot{Mg}\\ \dot{Fe}\end{matrix}\right\}\ddot{Si} + 2\dot{Mg}\dot{H}_2$. Diese Formel giebt:

		Berechnet.
$3\ddot{Si}$	= 1154,61	40,03
$5\dot{Mg}$	= 1256,65	44,25
$4\dot{H}$	= 450,00	15,72
	2861,26	100,00

Mit dieser Zusammensetzung stimmt auch die Mischung des amerikanischen, blättrigen Marmoliths gut überein, wie aus nachstehenden Analysen ersichtlich ist.

Blättriger Marmolith.

	Von Blandfort in Massachussets nach Shepard.	Von Bare-Hills bei Baltimore nach Vanuxem.	Von Hobocken in New-Jersey nach Nuttal.	Von Hobocken nach Lychnell.
Kieselsäure	40,08	42,69	36,0 (?)	41,67
Talkerde	41,10	40,00	46,0 (?)	41,25
Eisenoxydul	2,70	1,16	$\dot{Ca}$ 2,0 (?) $\dot{Fe}$ 0,15	$\dot{Fe}$ 1,64
Wasser	15,67	16,11	15,0	$\dot{H}$ 13,80 $\ddot{C}$ 1,37 (?)
	99,55	99,96	99,15	99,73

37) *Ueber die Zusammensetzung des Talks von Roschkina.*

In Betreff der Zusammensetzung des Talkes sind die Meinungen sehr getheilt. Berthier hält ihn für $\dot{Mg}^3\ddot{Si}^2$; v. Kobell für $\dot{Mg}^6\ddot{Si}^5$; Marignac für $\dot{Mg}^4\ddot{Si}^3$; Gmelin für $\dot{Mg}^4\ddot{Si}^5$. Aus diesen Formeln folgen die Sauerstoff-Proportionen:

$$\dot{M}g^3\ddot{S}i^2 = 1 : 2{,}00 = 4 : 8{,}00$$
$$\dot{M}g^4\ddot{S}i^3 = 1 : 2{,}25 = 4 : 9{,}00$$
$$\dot{M}g^6\ddot{S}i^5 = 1 : 2{,}50 = 4 : 10{,}00$$
$$\dot{M}g^4\ddot{S}i^5 = 1 : 2{,}50 = 4 : 10{,}00.$$

Die Unsicherheit in Betreff der Zusammensetzung des Talks schwankt also zwischen den Proportionen 4 : 8 und 4 : 10,00. In solchen Fällen ist es immer das Beste, wiederholte Analysen desselben Minerals von verschiedenen Fundörtern anzustellen. Es zeigt sich dann bald, ob die Unsicherheit, wie diess gewöhnlich der Fall ist, von fremdartigen Beimengungen, oder von fehlerhafter Untersuchung herrührt.

Ich habe deshalb den bisher noch nicht untersuchten, schönen Talk von Roschkina einer Analyse unterworfen.

Derselbe findet sich im District von Slatoust, 5 Werst östlich von Poläkowsk, beim Dorfe Roschkina, eingelagert in Talkschiefer.

Er besitzt eine blättrige Structur, ist in dünnen Blättern vollkommen durchsichtig, hat Perlmutterglanz und grünlich weisse Farbe.

Im Kolben erhitzt giebt er nur Spuren von Wasser.

Vollkommen entwässerte Proben schäumten beim Auflösen in Boraxglas, und zeigten dadurch einen Gehalt an Kohlensäure an.

Bei gelindem Glühen über der Lampe verlor das Mineral 1,00 p. C. Wasser.

Beim starken Glühen in der Esse verlor das entwässerte Mineral noch 2,50 p. C. Kohlensäure.

Ausserdem enthielt der Talk von Roschkina auch eine nicht ganz unbeträchtliche Menge von Nickeloxyd.

Als Resultat der Analyse erhielt man:

			Sauerstoff.		Gefundene Proportion.	Angeg. Proportion.
Glüh-Verlust	Wasser	1,00				
	Kohlensäure	2,50	1,80	32,56	2,29	2,25
	Kieselsäure	59,21	30,76			
	Eisenoxydul	2,14	0,47	14,18	1	1
	Nickeloxyd	0,12	0,02			
	Talkerde	34,42	13,69			
		99,39				

Hiernach besitzt der Talk von Roschkina dieselbe stöchiometrische Constitution wie der von Marignac untersuchte Talk aus dem Chamounithale.

Da die Zusammensetzung des Talks von Roschkina zugleich in der Mitte der von den andern Chemikern gefundenen Zusammensetzung des Talkes steht, so kann sie wohl auch als die normale betrachtet werden. Demnach wäre der Talk analog der Hornblende zusammengesetzt, und bestände wie diese und die $\frac{2}{8}$ kohlensauren Salze, aus 8 At. Basis und 9 At. Säure. Die Formel des Talks wäre also $\dot{M}g^8\ddot{S}i^9$ oder $6\dot{M}g\ddot{S}i + \dot{M}g^2\ddot{S}i^3$. Diese Formel giebt:

		Berechnet.
$9\ddot{S}i$	= 3463,83	63,27
$8\dot{M}g$	= 2010,64	36,73
	5474,47	100,00

Nach den neueren Untersuchungen bestand Talk von verschiedenen Fundörtern aus:

	Vom kleinen Bernhard nach Berthier.	Vom Greiner nach v. Kobell.	Von Prussiansk nach v. Kobell.	Vom Zillerthal nach Delesse.	Vom Chamounithale nach Marignac.
Glüh-Verlust	3,50	2,30	1,92	3,40	0,04
Kieselsäure	58,20	62,80	62,80	63,00	62,58
Eisenoxydul	4,60	1,60	1,10	—	1,98
Talkerde	33,20	32,40	31,92	33,60	35,40
		$\ddot{A}l$ 1,00	0,60		
	99,50	100,00	98,34	100,00	100,00

38) ***Bemerkungen über die Zusammensetzung des Specksteins.***

Man ist gegenwärtig, in Folge der Lychnell'schen Untersuchungen des Specksteins, allgemein geneigt anzunehmen, dass der Speckstein die Zusammensetzung des Talkes besitze, und als ein dichter Talk betrachtet werden könne. Dagegen muss ich aber bemerken, dass die Formel $\dot{R}^5\ddot{S}i^6$ besser mit den Analysen des Specksteins übereinstimmt, als die Formel $\dot{R}^8\ddot{S}i^9$, und dass es Speicksteine giebt, die verschiedene Proportionen von Wasser enthalten. Lychnell fand in dem Speckstein von Wunsiedel kein Wasser; dagegen erhielten Klaproth, Vauquelin, Bucholz und Brandes aus dem Speckstein des angegebenen Fundorts und aus der Briançoner Kreide übereinstimmend 5,5 — 6,0 p. C. Wasser. Dieser Widerspruch in den Angaben des Wasser-Gehalts des Specksteins von Wunsiedel veranlasste mich, mit diesem Mineral einige Versuche anzustellen.

Der Speckstein von Wunsiedel gab beim Erhitzen im Kolben nur Spuren von Wasser. Beim gelinden Glühen über der Wein-

geistlampe verlor er nur ½ p. C. an Gewicht. Dagegen verlor er beim Glühen in der Esse noch 5,1 p. C., im Ganzen also 5,6 p. C. an Gewicht. Ich hielt es für nöthig zu untersuchen, ob letzterer Verlust bloss aus reinem Wasser und nicht vielleicht auch aus Kohlensäure bestanden habe. Deshalb setzte ich Stücke desselben Specksteins in einem Porzellanrohre der starken Glühhitze eines Windofens aus, und fing die dabei auftretenden flüchtigen Producte auf. Hierbei erhielt man bloss sehr reines Wasser und keine Spur Kohlensäure. Es kann daher keinem Zweifel unterliegen, dass der Speckstein von Wunsiedel gewöhnlich gegen 5,6 p. C. Wasser enthalte, dass er aber dieses Wasser ebenso wie der Steatit und der Chlorit, sehr hartnäckig zurückhalte. Uebrigens will ich damit nicht andeuten, dass Lychnell das in den Specksteinen enthaltene Wasser deshalb übersehen habe, weil es nur durch grosse Hitzgrade ausgetrieben werden kann. Lychnell hätte dann bei seinen Analysen einen beträchtlichen Verlust erhalten müssen, der sich dabei nicht herausstellte. Man muss daher annehmen, dass es wasserfreie und wasserhaltige Specksteine gebe.

Die Zusammensetzung des wasserfreien Specksteins entspricht der Formel $\dot{M}g^5\ddot{S}i^6$.

Die wasserhaltigen Specksteine sind nach den Formeln $\dot{M}g^5\ddot{S}i^6 + 2\dot{H}$, $\dot{M}g^5\ddot{S}i^6 + 4\dot{H}$ und $\dot{M}g^5\ddot{S}i^6 + 6\dot{H}$ zusammengesetzt.

Das nach der Formel $\dot{M}g^5\ddot{S}i^6 + 4\dot{H}$ zusammengesetzte Mineral ist der Spadait vom Capo di bove.

Das nach der Formel $\dot{M}g^5\ddot{S}i^6 + 2\dot{H}$ zusammengesetzte Mineral ist der wasserhaltige Speckstein von Wunsiedel und die Briançoner Kreide, für die ich zum Unterschiede von dem wasserfreien Speckstein den Namen Hydrosteatit vorschlage.

Der Formel $\dot{M}g^5\ddot{S}i^6 + 6\dot{H}$ entspricht der von Dewey untersuchte, in Afterkrystallen nach Quarz oder Kalkspath vorkommende Speckstein von Middlefield in Hampshire in Nordamerika, den man nach der Gegend, wo er vorkommt, Hampshirit nennen könnte.

Die Zusammensetzung dieser Specksteine war folgende:

1) Wasserfreier Speckstein = ($\dot{M}g^5\ddot{S}i^6$)

		Lychnell.				Kersten.	
	Berechnet.	Schottland.	Sala, Schwed.	Wunsiedel.	China.	Mont Cannegon.	Voigtsberg.
$6\ddot{S}i$ = 2308,8	64,75	64,53	63,13	65,64	66,53	66,70	66,02
$5\dot{M}g$ = 1256,5	35,25	27,70	34,30	30,80	33,42	30,23	31,94
		$\dot{F}e$ 6,85	2,27	3,61	Spur	2,41	0,81
						$\dot{K}$, $\dot{N}a$	0,75
						$\dot{H}$	— 0,20
3565,3	100,00	99,08	99,70	100,05	99,53	99,34	99,72

2) Hydrosteatit = ($\dot{M}g^5\ddot{S}i^6 = 2\dot{H}$)

		Klaproth.	Buchholz und Brandes.	Vauquelin.
	Berechnet.	Wunsiedel.	Wunsiedel.	Briançoner Kreide.
$6\ddot{S}i$ = 2308,8	60,91	59,5	60,1	61,25
$5\dot{M}g$ = 1256,5	33,16	30,5	30,2	26,25
		$\dot{F}e$ 2,5	3,0	1,00
$2\dot{H}$ = 225,0	5,93	5,5	5,5	6,00
			$\dot{C}a$ 0,5	$\dot{C}a$ 0,75
				$\ddot{A}l$ 1,00
3790,3	100,00	98,0	99,3	96,25

3) Spadait = ($\dot{M}g^5\ddot{S}i^6 + 4\dot{H}$)

	Berechnet.	Capo di bove. v. Kobell.
$6\ddot{S}i$ = 2308,8	57,50	56,00
$5\dot{M}g$ = 1256,5	31,30	30,67
		$\dot{F}e$ 0,66
$4\dot{H}$ = 450,0	11,20	11,34
		$\ddot{A}l$ 0,66
4015,3	100,00	99,33

4) Hampshirit = ($\dot{M}g^5\ddot{S}i^6 + 6\dot{H}$)

	Berechnet.	Dewey. Hampshire.	Klaproth. Cornwall.
$6\ddot{S}i$ = 2308,8	54,44	50,60	45,00
			$\ddot{A}l$ 9,25
		28,83	24,75
$5\dot{M}g$ = 1256,5	29,62	$\dot{F}e$ 2,59	1,00
		$\dot{M}n$ 1,10	1,00
$6\dot{H}$ = 675,0	15,94	15,00	18,00
		$\ddot{A}l$ 0,15	
4240,3	100,00	9827	98,00

1) Wasserfreier Speckstein = ($\dot{M}g^5\ddot{S}i^6$)

echnet.	Lychnell. Schottland.	Sala, Schwed.	Wunsiedel.	China.	Kersten. Mont Cannegou.	Voigtsberg.
64,75	64,53	63,13	65,64	66,53	66,70	66,02
35,25	27,70	34,30	30,80	33,42	30,23	31,94
	$\dot{F}e$ 6,85	2,27	3,61	Spur	2,41	0,81
					$\dot{K}$, $\dot{N}a$	0,75
					$\dot{H}$	— 0,20
00,00	99,08	99,70	100,05	99,53	99,34	99,72

2) Hydrosteatit = ($\dot{M}g^5\ddot{S}i^6 = 2\dot{H}$)

Berechnet.	Klaproth. Wunsiedel.	Buchholz und Brandes. Wunsiedel.	Vauquelin. Briançoner Kreide.
60,91	59,5	60,1	61,25
33,16	30,5	30,2	26,25
	$\dot{F}e$ 2,5	3,0	1,00
5,93	5,5	5,5	6,00
		$\dot{C}a$ 0,5	$\dot{C}a$ 0,75
			$\ddot{A}l$ 1,00
100,00	98,0	99,3	96,25

3) Spadait = ($\dot{M}g^5\ddot{S}i^6 + 4\dot{H}$)

	Berechnet.	Capo di bove. v. Kobell.
= 2308,8	57,50	56,00
1256,5	31,30	30,67
		$\dot{F}e$ 0,66
450,0	11,20	11,34
		$\ddot{A}l$ 0,66
15,3	100,00	99,33

Hampshirit = ($\dot{M}g^5\ddot{S}i^6 + 6\dot{H}$)

Berechnet.	Dewey. Hampshire.	Klaproth. Cornwall.
44	50,60	45,00
		$\ddot{A}l$ 9,25
	28,83	24,75
	2,59	1,00
	,10	1,00
	,00	18,00
	,15	

39) *Allgemeine Bemerkungen über die natürlichen Talkerde-Silicate.*

Die natürlichen Talkerde-Silicate sind besonders in stöchiometrischer Hinsicht interessant. Sie bilden nämlich die entwickelteste Reihe von Silicaten, und lehren deshalb am besten die Proportionen kennen, in welchen sich die Kieselerde mit einatomigen Basen, und diese Silicate mit Wasser verbinden können.

Diese Proportionen sind folgende:

$\dot{R}^2\ddot{S}i$, $\dot{R}^5\ddot{S}i^3$, $\dot{R}^3\ddot{S}i^2$, $\dot{R}^4\ddot{S}i^3$, $\dot{R}\ddot{S}i$, $\dot{R}^8\ddot{S}i^9$, $\dot{R}^5\ddot{S}i^6$ und $\dot{R}^2\ddot{S}i^3$.

Es verhält sich demnach in diesen Silicaten der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie:

1 : 1,00; 1 : 1,20; 1 : 1,33⅓; 1 : 1,50; 1 : 2,00; 1 : 2,25; 1 : 2,40; 1 : 3,00.

Die bisher bekannten natürlichen Talk-Silicate sind folgende:

1) Chrysolith $= \dot{R}^2\ddot{S}i$;
2) Villarsit $= 2\dot{R}^2\ddot{S}i + \dot{H}$;
3) Marmolith $= \dot{R}^5\ddot{S}i^3 + 4\dot{H}$;
   a) derber;
   b) blättriger;
4) Serpentin $= \dot{R}^3\ddot{S}i^2 + 2\dot{H}$;
   a) krystallisirter;
      (Schillerspath?)
   b) schiefriger;
   c) derber;
   d) asbestartiger;
      α) Chrysolit;
      β) Amianth;
      γ) Asbest (zum Theil);
      δ) Metaxit (Kühn);
5) Deweylit $= \dot{R}^3\ddot{S}i^2 + 3\dot{H}$;
   Hydrophit (Svanberg);
6) Gymnit $= \dot{R}^4\ddot{S}i^3 + 6\dot{H}$;
7) Monradit $= 4\dot{R}\ddot{S}i + \dot{H}$;
8) Pikrosmin $= 2\dot{R}\ddot{S}i + \dot{H}$;
9) Pikrophyll $= 3\dot{R}\ddot{S}i + 2\dot{H}$;
   (Aphrodit)
10) Kerolith (Kühn) $= 2\dot{R}\ddot{S}i + 3\dot{H}$;

11) Dermatin $\dot{R}\ddot{S}i + 2\dot{H}$;

12) Nephrit (Schafhäutl) $\left.\begin{matrix}\dot{M}g^8\\ \dot{C}a^8\end{matrix}\right\}\ddot{S}i^9$

13) Talk $\dot{R}^8\ddot{S}i^9$;

14) Speckstein $\dot{R}^5\ddot{S}i^6$;

15) Hydrosteatit $\dot{R}^5\ddot{S}i^6 + 2\dot{H}$;

16) Spadait $\dot{R}^5\ddot{S}i^6 + 4\dot{H}$;

17) Hampshirit $\dot{R}^5\ddot{S}i^6 + 6\dot{H}$;

18) Meerschaum $\dot{R}^2\ddot{S}i^3 + 4\dot{H}$.

40) *Ueber die Identität von Hydrotalkit und Völcknerit.*

Der von Hochstetter entdeckte Hydrotalkit findet sich zu Snarum in Begleitung von Steatit. Er bildet blättrige, gebogene und gewundene Massen mit einem Blätterdurchgange. Perlmutterglanz. Durchscheinend, in dünnen Blättchen durchsichtig. Weiss ins Gelbliche. Fettig anzufühlen. Härte 2,0.

Er bestand aus:

Talkerde	36,30
Thonerde	12,00
Eisenoxyd	6,90
Wasser	32,06
Kohlensäure	10,54
Unlösliches	1,20
	99,60

Eine ganz ähnliche Beschaffenheit hat der Völcknerit. Er findet sich am Ural, ebenfalls in Begleitung von Steatit, und bildet theils blättrige Massen, theils gleichwinklige, sechsseitige Tafeln. Blätterdurchgang nach der geraden Endfläche. Perlmutterglanz. Weiss. Fettig anzufühlen. Weich. Spec. Gew. 2,04.

Der Völcknerit bestand aus:

Thonerde	17,65
Talkerde	38,59
Wasser	43,76
	100,00

Doch habe ich bereits angegeben, dass in dem Minerale ausser diesen Bestandtheilen noch 3,92 p. C. Kohlensäure enthalten waren; dass aber diese Kohlensäure nicht wesentlich zur Mischung des Völcknerits gehöre, indem sie ungleichförmig im Minerale vertheilt und offenbar erst, nach seiner Bildung, aus

der Luft angezogen worden war. Vergleicht man nun die Mischung des Völcknerits, so sieht man deutlich, dass die Zusammensetzung beider Mineralien ursprünglich übereinstimmte, dass aber der Hydrotalkit bereits mehr Kohlensäure aufgenommen hat, als der Völcknerit, und dass bei der Aufnahme von 1 Atom Kohlensäure 3 Atome Wasser aus der Mischung traten.

Den Bestandtheilen des Völcknerits müssen also, für 3,92 p. C. Kohlensäure, 4,81 Theile Wasser und dem Hydrotalkit, für 10,54 p. C. Kohlensäure, 12,93 Theile Wasser zugerechnet werden. Demnach war die ursprüngliche Mischung dieser Mineralien folgende:

Völcknerit.				Hydrotalkit.			
		Sauerstoff.	Prop.			Sauerstoff.	Prop.
Thonerde	16,95	7,91	1,0	Thonerde 12,00 Eisenoxyd 6,90	5,60 2,07	7,67	1
Talkerde	37,07	14,72	1,86	Talkerde 36,30		14,44	1,88
Wasser	46,87	41,60	5,26	Wasser 45,59		40,53	5,28
	100,89			100,79			

Die Formel derselben wäre also $\dot{M}g^6\ddot{\dot{R}} + 16\dot{H}$.

Im Völcknerit besteht $\ddot{\dot{R}}$ bloss aus Thonerde; im Hydrotalkit dagegen wird ein Theil der Thonerde durch Eisenoxyd vertreten.

Die berechnete Zusammensetzung des Völcknerits ist:

		Berechnet.
$\ddot{A}l$	= 642,33	16,26
$6\dot{M}g$	= 1507,98	38,17
$16\dot{H}$	= 1800,00	45,57
$\dot{M}g^6\ddot{A}l + 16\dot{H}$	= 3950,31	100,00

41) *Ueber ein neues Vorkommen von Gillingit, sowie über die Zusammensetzung der natürlichen Eisen-Silicate.*

Zu Orijervfi in Finnland findet sich ein Mineral, welches bisher für Hisingerit gehalten wurde. Bei seiner näheren Untersuchung ergab es sich aber, dass es die Zusammensetzung des Gillingits hatte. Freilich vereinigen viele Mineralogen sowohl den Gillingit als auch den Thraulit mit dem Hisingerit zu einer Species. Allein, so lange man den Grundsatz festhält, dass bei derben Mineralien die stöchiometrische Constitution die Species bestimmt, müssen die genannten Mineralien getrennt bleiben.

Der Gillingit von Orijervfi findet sich daselbst in Begleitung von Magnetkies, Eisenkies, Kupferkies und Bleiglanz.

Er bildet derbe Massen und tropfsteinartige Ueberzüge.

Auf dem frischen Bruche ist er matt, durch öfteres Begreifen und Reiben glänzend werdend, von Fettglanz. Farbe sammetschwarz. Undurchsichtig. Giebt ein grünlich-graues Pulver. Spec. Gew. 2,791.

Im Kolben giebt das Mineral viel Wasser, ohne sich dabei zu verändern.

Von concentrirter Salzsäure wird das ungeglühte Mineral leicht zerlegt.

Bei der Analyse erhielt man:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	29,51	15,31	
Eisenoxyd	10,74	3,22	
Eisenoxydul	37,49	8,32	11,03
Talkerde	7,78	2,71	
Wasser	13,00	11,55	
	98,52		

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel

$$6\dot{R}^2\ddot{S}i + \ddot{F}e\ddot{S}i^2 + 12\dot{H}.$$

Diese giebt nämlich:

		Berechnet.
$8\ddot{S}i$	= 3078,4	28,43
$1\ddot{F}e$	= 1000,0	9,23
$12\dot{F}e$	= 5400,0	49,87
$12\dot{H}$	= 1350,0	12,47
	10828,4	100,00

Mit dieser Zusammensetzung stimmt der von Berzelius untersuchte Gillingit von der Gillinge-Grube in Schweden nahe überein. Nur wird in diesem Minerale ein Theil des Eisenoxyds durch Thonerde vertreten. Es ist dies zugleich ein Beweis dafür, dass das Eisenoxyd wesentlich zur Mischung des Minerals gehöre, und nicht etwa zufällig durch Oxydation eines Theils des Eisenoxyduls entstanden sei.

Der schwedische Gillingit bestand aus:

Kieselsäure	27,50
Thonerde	5,50
Eisenoxydul	51,50
Manganoxydul	0,77
Wasser	11,75
	97,02

Der Hisingerit von Riddarhyttan dagegen bestand nach Hisinger aus:

Kieselsäure	36,30	
Eisenoxyd	44,39	
Eisenoxydul		
Wasser	20,70	
	101,39.	

Obgleich in dieser Analyse der Gehalt des Minerals an Eisenoxyd und Eisenoxydul nicht besonders bestimmt wurde, so kann es doch keinem Zweifel unterliegen, dass seine Mischung ganz verschieden sei von der des Gillingits. Denn es enthält 36,3 p. C. Kieselsäure und 20,70 p. C. Wasser, statt der im Gillingit enthaltenen 28,4 p. C. Kieselsäure und 12,47 p. C. Wasser.

Die Zusammensetzung des Hisingerits entspricht sehr genau der Formel: $\dot{Fe}\ddot{Si} + \dddot{Fe}\ddot{Si}^2 + 6\dot{H}$.

Dieselbe giebt:

Kieselsäure	35,55	
Eisenoxyd	30,13	43,68
Eisenoxydul	13,55	
Wasser	20,77	
	100,00.	

Auch die Zusammensetzung des Thraulits ist verschieden von der des Hisingerits. Der Thraulit von Bodenmais in Baiern besteht nämlich aus:

	v. Kobell.	Hisinger.
Kieselsäure	31,28	31,775
Eisenoxyd	43,42	49,869
Eisenoxydul	5,70	
Wasser	19,12	20,000
	99,52	101,644.

Der Thraulit enthält also viel mehr Eisenoxyd als der Hisingerit. Derselbe kann auch nicht als ein oxydirter Hisingerit betrachtet werden, weil er weniger Kieselsäure enthält.

Die Mischung des Thraulits entspricht der Formel:

$$\dot{Fe}\ddot{Si} + 3\dddot{Fe}\ddot{Si}^2 + 12\dot{H}.$$

In Betreff der Zusammensetzung der anderen, natürlichen Eisen-Silicate habe ich nur einige Bemerkungen zu machen.

Für den Sideroschisolith sind die Formeln $\dot{Fe}^6\ddot{Si} + 3\dot{H}$ und $\dot{Fe}^6\ddot{Si} + 2\dot{H}$ aufgestellt worden.

Die Analyse von Wernekink, die übrigens nur mit 5 Gran Mineral angestellt wurde, und deshalb nicht sehr genau sein kann, ergab:

Kieselsäure	16,3
Thonerde	4,1
Eisenoxyd Eisenoxydul	75,5
Wasser	7,3
	103,2.

Das Mineral enthielt also nach Wernekink's Angabe, neben Eisenoxydul, auch Eisenoxyd und ausserdem Thonerde. Da der Sideroschisolith in Krystallen vorkommt, die dem 3- und 1axigen Systeme angehören, so wird es sehr wahrscheinlich, dass seine Mischung ähnlich sei der des Cronstedtits, Stilpnomelans und Chlorits. In der Mischung aller dieser Mineralien ist aber das Glied: $\ddot{R}^x\ddot{S}i^y$ vorhanden. Obige Formeln können daher nicht richtig sein. Die Ausmittelung der definitiven Zusammensetzung des Sideroschisoliths muss deshalb künftigen Untersuchungen überlassen bleiben.

Auch die Zusammensetzung des Anthosiderits dürfte noch nicht richtig erkannt sein. Für denselben ist die Formel $\ddot{F}e\ddot{S}i^3 + \dot{H}$ aufgestellt worden. Ein berühmter Chemiker legte sogar auf die stöchiometrische Constitution dieses Minerals grosses Gewicht, und betrachtete dieselbe als einen Beweis für die Unstatthaftigkeit der Annahme, dass die Kieselsäure 2 Atome Sauerstoff enthalte. Es ist allerdings sehr wahr, dass sich obige Formel nicht wohl in eine andere übertragen lässt, in der die Kieselerde $= \ddot{S}i$ gesetzt wird. Man müsste die Formel des Anthosiderits $= \ddot{F}e^2\ddot{S}i^9 + 2\dot{H}$ schreiben, oder annehmen, dass er als eine chemische Verbindung von Eisenoxyd-Silicat und Opal zu betrachten sei, nach der Formel: $2\ddot{F}e\ddot{S}i^3 + \ddot{S}i^3\dot{H}^2$. Beide Annahmen haben wenig Wahrscheinlichkeit für sich. Aber was folgt hieraus? Gewiss nicht das, was man daraus folgerte, sondern bloss das, dass die Zusammensetzung des Anthosiderits wahrscheinlich noch nicht richtig erkannt sein dürfte. Es ist immer kein günstiges Zeichen für die richtige Erkenntniss der Mischung der Mineralien, wenn sich ihre Formeln nicht leicht in andere umsetzen lassen, in denen die Kieselsäure $= \ddot{S}i$ gesetzt wird.

Der Anthosiderit bildet zarte Fasern, von brauner, etwas ins Graue ziehender Farbe, die eingewachsen sind in Magneteisen. Die äussere Beschaffenheit des Minerals hat grosse Aehnlichkeit mit Xylith. Diese Umstände deuten darauf hin, dass das Mineral das Eisen nicht blos im Zustande von Oxyd, sondern theilweis als Oxydul enthalten dürfte. Es ist daher wünschenswerth, dass dieser Umstand bei erneuerten Untersuchungen berücksichtigt werde. Aber selbst, wenn es sich durch wiederholte Untersuchungen herausstellen sollte, dass das Mineral kein Oxydul, sondern bloss Eisenoxyd enthalte, hindert doch nichts die Annahme, dass das Mineral ursprünglich nach der Formel: $2\dot{F}e\ddot{S}i^3 + \ddot{F}e\ddot{S}i^3 + 2\dot{H}$ zusammengesetzt war, dass es sich aber durch spätere Oxydation, unter Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff, zu $\ddot{F}e^2\ddot{S}i^9 + 2\dot{H}$ umbildete. Wir haben am Martit etwas Aehnliches. Dieses Mineral besteht aus Eisenoxyd, ist aber krystallisirt in regulären Octaëdern. Jeder erkennt an diesem Umstande, dass das Mineral ursprünglich Magneteisen war, das sich aber später, unter Beibehaltung seiner Form, zu Eisenoxyd oxydirt hat.

Die Zusammensetzung der natürlichen Eisen-Silicate ist folgende:

1) Fayalit $= \dot{F}e^2\ddot{S}i$;
2) Chlorophäit $= \dot{F}e^2\ddot{S}i^3 + 12\dot{H}$;
3) Wehrlit $= \dot{R}\ddot{S}i + \ddot{F}e\ddot{S}i$;
4) Lievrit $= 3\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{F}e^2\ddot{S}i^3$;
5) Anthosiderit $=$?
6) Bergholz $= 3\dot{R}^2\ddot{S}i^3 + 2\ddot{F}e\ddot{S}i^3 + 10\dot{H}$;
7) Xylith $= \dot{R}\ddot{S}i + \ddot{F}e\ddot{S}i^2 + \dot{H}$;
8) Hisingerit $= \dot{F}e\ddot{S}i + \ddot{F}e\ddot{S}i^2 + 6\dot{H}$;
9) Thraulit $= \dot{F}e\ddot{S}i + 3\ddot{F}e\ddot{S}i^2 + 12\dot{H}$;
10) Gillingit $= 6\dot{F}e\ddot{S}i + \ddot{F}e\ddot{S}i^2 + 12\dot{H}$;
11) Thuringit $= 3\dot{F}e\ddot{S}i + \ddot{F}e^2\ddot{S}i^3 + 9\dot{H}$;
12) Stilpnomelan $= 6\dot{F}e\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i^3 + 6\dot{H}$;
13) Cronstedit $= 2\dot{R}^3\ddot{S}i + \ddot{F}e^2\ddot{S}i + 6\dot{H}$;
14) Sideroschisolith $=$?
15) Pinguit $= \dot{F}e\ddot{S}i + \ddot{F}e^2\ddot{S}i^3 + 15\dot{H}$;
16) Nontronit $= \ddot{F}e\ddot{S}i^3 + 6\dot{H}$;
17) Chloropal $= \ddot{F}e\ddot{S}i^3 + x(\ddot{S}i^2\dot{H})$.

42) *Ueber das Vorkommen von Stilbit im Ilmengebirge.*

Zeolithe gehören in der ganzen Kette des Urals und seinen Nebengebirgen zu den seltensten Erscheinungen. Bisher kannte man nur das Vorkommen von Analcim (Cuboit) am Goroblagodat, wo er zusammen mit Magneteisen bricht, und von Stilbit und Heulandtit, die in den Mandelsteinen des Timan-Gebirges gefunden werden. Doch habe ich bereits bei Gelegenheit der Beschreibung des ilmenschen Phenakits bemerkt, dass derselbe zusammen vorkommt mit einem Mineral, welches grosse Aehnlichkeit habe mit Stilbit. Ich habe dieses Mineral gegenwärtig näher untersucht, wobei es sich ergab, dass es wirklich Stilbit sei.

Der ilmensche Stilbit findet sich auf der Phenakit-Grube, in der Nähe des Ilmenhorns, nicht weit von Miask. Er bildet kleine Gangtrümmer und Nester im Schriftgranit, der seinerseits Miascit durchsetzt, und wird begleitet von Phenakit, Beryll und Topas.

Einzelne ausgebildete Krystalle dieses Stilbits habe ich nicht bemerkt. Die Krystalle waren stets verwachsen zu büschel-, fächer- und garbenförmigen Aggregaten mit drusigen Enden.

Er war theils farblos, theils bläulich gefärbt. Sein Glanz war geringer, als bei Stilbiten anderer Fundörter. Er war gewöhnlich matt ins Schimmernde. An den Kanten durchscheinend. Härte 3,5—4,0. Spec. Gew. 2, 19.

Vor dem Löthrohre verhielt er sich wie alle Stilbite.

Von Salzsäure wurde das ungeglühte Mineral vollständig zerlegt.

Als Resultat der Analyse erhielt man:

Kieselsäure	56,31
Thonerde	16,25
Kalk	7,66
Eisenoxydul } Manganoxydul }	1,00
Natron	1,03
Wasser	17,75
	100,00.

43) *Bemerkungen über den Ratofkit.*

Der Ratofkit ist zwar ein schon lange bekanntes Mineral; doch wurde sein etwas entlegener Fundort bereits seit so langer Zeit nicht besucht, dass er fast in Vergessenheit gerathen wäre.

Der Ratofkit findet sich im Gouvernement von Moskau, im District von Wereja, in der Nähe des Flüsschens Ratofka.

Er bildet ein schmales Lager in Dolomit. Die Sahlbänder zu beiden Seiten des Ratofkits bildet ein grünlich-grauer Letten. In der Mitte des Lettens findet sich eine ungefähr ½ Zoll dicke Schicht von reinerem Ratofkit; doch ist auch dieser stets mit Letten und kohlensaurem Kalk gemengt. Der Dolomit, in dem der Ratofkit eingelagert ist, gehört zum Bergkalk.

Der Ratofkit bildet ½ Zoll dicke Platten von zerreiblicher Consistenz. Bruch eckig. Farbe schmutzig violett ins Graue.

Beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure braust er stark auf, wobei sich Kalk löst. Durch Schlemmen kann das mit verdünnter Salzsäure behandelte Mineral in Letten und ein schwereres, sandiges Pulver von veilchenblauer Farbe zerlegt werden. Letzteres verhielt sich wie reiner Flussspath. Es enthielt keine Spur Phosphorsäure oder Talkerde.

Der Ratofkit ist also ein Gemenge von pulverförmigem blauem Flussspath mit Mergel.

Der von John untersuchte Ratofkit enthielt viel phosphorsaures Eisenoxydul. Er hatte demnach eine andere Beschaffenheit, als der gegenwärtig einbrechende. Man kann ihn als ein Gemenge von pulverförmigem Flussspath mit blauer Eisenerde betrachten.

XLVIII.

Darstellung des Nickels und des Kobalts.

Von

Louyet.

(L'Institut. T. XVII, N. 783, p. 6.)

Herr Louyet sah die Anwendung dieses Verfahrens in einer Fabrik zu Birmingham. Es ward damals (1845) geheim gehalten. Das Etablissement ging später in andere Hände über, und Herr Louyet erhielt die Erlaubniss, seine Erfahrungen mitzutheilen.

Das in Birmingham angewendete Erz wurde aus Ungarn bezogen; es besteht grösstentheils aus Schwefelarsenverbindungen und enthält gewöhnlich 6 p. C. Nickel und 3 p. C. Kobalt; indessen sind diese Quantitäten sehr schwankend. Man mengt die *Erze mit* einer kleinen Menge kohlensaurem Kalk und Flussspath,

und erhitzt sie bis zur Weissglühhitze in einem Reverberirofen; bei dieser hohen Temperatur fliesst die Masse; man erhält eine Schlacke, welche oben aufschwimmt, und die man mit Hülfe einer eisernen Schaufel abzieht, und eine flüssige, metallisch aussehende Masse; diese lässt man durch eine Oeffnung im Ofen abfliessen, und begiesst sie mit Wasser, um sie desto leichter in Stücke zerschlagen zu können. Die Erfahrung hat gelehrt, dass wenn die Schlacke glanzlos ist, sie Eisen enthält; wenn sie dagegen eine schwarze, glänzende Farbe hat, sie frei davon ist.

Die metallische Masse wird in das feinste Pulver verwandelt, und in einem Ofen in lebhafter Rothgluth calcinirt mit steigender Hitze, um die Schmelzung zu vermeiden, indem fortwährend umgerührt wird. Es verflüchtigt sich hierbei die arsenige Säure. Die Luft hat freien Zutritt zur Masse, diese oxydirt sich, und verliert dabei durch Verflüchtigung der oxydirten Stoffe an Gewicht. Die Calcination wird zwölf Stunden unterhalten, und so lange fortgesetzt, bis sich keine weissen Dämpfe mehr entwickeln. Der Rückstand wird mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, wodurch er sich fast vollkommen auflöst; die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, und sodann mit Chlorkalk und Kalkmilch versetzt. Durch den Chlorkalk wird das Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt und dadurch vollständig fällbar durch den Kalk; dieser schlägt das Eisen und das Arsenik nieder. Der erfolgte Niederschlag wird gut ausgewaschen und fortgethan. Durch die Flüssigkeit lässt man einen Strom von gewaschenem Schwefelwasserstoff streichen, der durch Schwefeleisen und verdünnte Schwefelsäure erzeugt wird; man lässt so lange das Gas durch die Flüssigkeit streichen, bis sie damit gesättigt ist.

Man unterbricht den Gasstrom, wenn die filtrirte Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak einen schwarzen Niederschlag erzeugt; ist das Schwefelwasserstoffgas nicht im Ueberschuss vorhanden, so ist der Niederschlag durch Ammoniak grün. Das Schwefelwasserstoffgas bringt einen Niederschlag hervor, der abfiltrirt und ausgewaschen wird.

Da er nicht ganz unlöslich ist, so wird das Waschwasser nochmals mit Schwefelwasserstoff behandelt und filtrirt, und die Niederschläge wieder fortgethan. Das Kobalt wird aus der filtrirten Flüssigkeit durch Chlorkalk gefällt, gewaschen und bis zur Rothglühhitze erwärmt; man betrachtet es nun als Kobaltses-

quioxyd und bringt es unter dieser Form in den Handel. Eine andere Portion wird der Weissglühhitze ausgesetzt; es verliert dabei an Gewicht, wird dichter und kommt als Kobaltoxyd in den Handel. Die von Kobalt befreite Flüssigkeit, wird mit Kalkmilch behandelt. Das Nickel wird dadurch als Nickeloxydhydrat gefällt. Der gewaschene Niederschlag wird bis zur Rothgluth erhitzt; mit Kohle gemengt, und zu schwammigen, metallischen Klümpchen reducirt, indem man es einer sehr starken Hitze aussetzt. Das Nickel dient zur Neusilber-Bereitung.

Das Kobaltoxyd wird fast vollständig in der Fayencefabrik von Staffordshire consumirt. Das so dargestellte Kobaltoxyd ist von ganz ausserordentlicher Reinheit; es enthält gar kein Nickel. Das Kilogramm kostet 85 Franken, was bei seiner hohen Reinheit ein nur niedriger Preis ist; das Nickel kostet 35 Franken pro Kilo.

Die Erze, welche aus Ungarn in den Handel kommen, sind bereits am Fundorte grossentheils bearbeitet, indem sie zum Theil schon dort gepocht und geprüft werden, nachdem sie, wenigstens durch Handscheidung, ausgehalten sind. Sie sind daher oft von ganz besonderer Reinheit und Reichhaltigkeit. Ein Erz, welches bereits schwach abgeröstet (abgetrocknet) war, enthielt:

Nickel	22,01
Kobalt	1,56
Arsenik	38,38
Schwefel	15,09
Eisenoxyd	27,79
	103,83.

Der Gewichtsüberschuss rührt von dem als Oxyd angenommenen Sauerstoff her.

Stärker geröstete kommen als sogenannte Oxyde in den Handel. Ein solches enthielt:

Nickeloxyd	54,50
Kobaltoxyd	5,50
Eisenoxyd	31,25
Thonerde	1,25
Arsenik	5,63
Kupferoxyd	1,25
Kieselsäure	5,37
	104,75.

Eine aus Baiern bezogene krystallinische Speise bestand aus:

Nickel	33,43
Eisen	31,40
Arsenik	36,92
	101,75.

Sie war frei von Kobalt, und hat dieselbe Zusammensetzung wie die krystallisirte, von Francis untersuchte (Poggend. Ann. L. 519),

$\left.\begin{matrix}Ni_7\\Fe_7\end{matrix}\right\}As_3 = \begin{matrix}64{,}75\,Ni\\35{,}25\,As.\end{matrix}$ Die Aehnlichkeit des Aequivalents des Eisens und Nickels bringt durch den Eisengehalt eine nur geringe Differenz in die Zusammensetzung. Md.

XLIX.

Die pyrophosphorsauren Salze

unterwarf Schwarzenberg (Annalen der Chem. und Pharm. XLV, 134) einer gründlichen Untersuchung. Er stellte die Pyrophosphorsäure durch Zersetzen des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff dar.

Pyrophosphorsaures Kali, durch Glühen von einem Gemenge von $\left.\begin{matrix}2KO\\HO\end{matrix}\right\}PO_5$ und $\left.\begin{matrix}KO\\2HO\end{matrix}\right\}PO_5$ erhalten, und von dem zu gleicher Zeit mitentstandenen, metaphosphorsauren Kali durch Wasser getrennt, stellt im geglühten Zustande eine geschmolzene, weisse, äusserst hygroscopische Masse dar; die wässrige Lösung reagirt alkalisch und lässt sich kochen, ohne dass sich gewöhnliches phosphorsaures Salz bildet; durch Kochen mit Kali geht dieses Salz jedoch in das gewöhnliche über. Die Zusammensetzung des geschmolzenen Salzes ist $2KO, PO_5$. Eine syrupdicke Lösung von phosphorsaurem Kali über Schwefelsäure verdunstet, erstarrt zu einer weissen strahligen Masse, mit der Formel $2KO, PO_5 + 3$ Aq; 1 At. Wasser geht unter 100°, das zweite bei 180° weg, das zurückbleibende Salz $2KO, PO_5 +$ Aq ist nicht in gewöhnliches phosphorsaures Salz verwandelt worden, das dritte Atom Wasser geht erst bei 300° weg.

Saures pyrophosphorsaures Kali, durch Lösen des neutralen Salzes in Alkohol und Zusatz von Alkohol erhalten, scheidet sich als Syrup aus, der mit Alkohol ausgewaschen wird;

über Schwefelsäure erstarrt er nach einigen Tagen. Seine Formel ist $KO, HO + PO_5$.

Pyrophosphorsaures Kali-Ammoniak, durch Uebersättigen von saurem, phosphorsaurem Kali mit Ammoniak und Abdampfen über einem Gemenge von gebranntem Kalk und Salmiak erhalten, ist weiss und zerfliesslich, die Auflösung reagirt alkalisch, verliert beim Sieden Ammoniak und geht in saures phosphorsaures Kali über; die Analyse gab die Formel:

$$2KO, PO_5 + \left.\begin{matrix} NH_4O \\ HO \end{matrix}\right\} PO_5 + Aq.$$

Pyrophosphorsaures Natron, durch Glühen von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron erhalten, ist zu einem farblosen Glase schmelzbar, das beim Erkalten undurchsichtig und eckig wird. Es krystallisirt in klinorrhombischen Prismen; die Formel desselben ist: $2NaO, PO_5 + 10Aq$.

Das saure Salz, durch Auflösen des neutralen Salzes in Essigsäure und Zusatz von Alkohol erhalten, ist ein weisses, krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver, die Lösung reagirt sauer und lässt sich ohne Veränderung kochen; die Formel dieses Salzes ist $NaO, HO + PO_5$.

Pyrophosphorsaures Natron-Kali, $\left.\begin{matrix} KO \\ NaO \end{matrix}\right\} PO_5 + 12Aq$, durch Sättigen des sauren Natronsalzes mit kohlensaurem Kali und Abdampfen bis zur Syrupsconsistenz erhalten, ist ein aus weissen Krystallnadeln bestehendes Salz, dessen wässrige Lösung alkalisch reagirt.

Pyrophosphorsaures Ammoniak ($2NH_4O, PO_5$), durch Uebersättigen der Pyrophosphorsäure mit Ammoniak und Zusatz von Alkohol erhalten, besteht aus feinen Krystallnadeln, löst sich leicht in Wasser, die Lösung reagit alkalisch. Beim Kochen mit Wasser verliert es Ammoniak und geht in saures Salz über.

Saures Ammoniaksalz $\left.\begin{matrix} NH_4O \\ HO \end{matrix}\right\} PO_5$, durch Lösen des neutralen Salzes in Essigsäure und Zusatz von Alkohol erhalten, erscheint in kleinen, perlmutterglänzenden Krystallblättchen; es löst sich leicht in Wasser; die sauer reagirende Lösung lässt sich unverändert kochen.

Pyrophosphorsaures Natron-Ammoniak $\left.\begin{matrix} NaO \\ NH_4O \end{matrix}\right\} PO_5 + 5Aq$,

durch Sättigen des sauren Natronsalzes mit Ammoniak erhalten und Abdampfen der Lösung über einem Gemenge von gebranntem Kalke und Salmiak, erscheint in weissen, leicht löslichen Krystallprismen; es verliert beim Kochen Ammoniak und geht in saures pyrophosphorsaures Natron über.

Pyrophosphorsaurer Baryt ($2BaO + PO_5 + Aq$), durch Fällen von Chlorbaryum mittelst pyrophosphorsaurem Natron erhalten, ist ein amorphes, weisses, im Wasser etwas lösliches Pulver. Es löst sich in schwefligsaurem Wasser.

Das Strontiansalz ($2SrO + PO_5 + Aq$) aus dem salpetersauren Strontian dargestellt, verhält sich wie das Barytsalz.

Pyrophosphorsaurer Kalk ($2(2CaO + PO_5) + 3Aq$), eben so wie das Barytsalz dargestellt, ist ebenfalls ein weisses, amorphes Pulver, das bei 110° nur noch 1 Aequiv. Wasser enthält.

Pyrophosphorsaure Talkerde ($2MgO, PO_5 + 3Aq$), durch Vermischen von schwefelsaurer Talkerde mit pyrophosphorsaurem Natron erhalten, erscheint als dem Thonerdehydrat ähnlicher Niederschlag, der durch Auflösen in schwefliger Säure und Kochen der Lösung krystallinisch erhalten werden kann; es löst sich etwas in Wasser.

Pyrophosphorsaure Thonerde, durch Fällen von sublimirtem Chloraluminium mit pyrophosphorsaurem Natron erhalten, ist amorph, weiss, dem Thonerdehydrat ähnlich, löst sich in Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure. Das bei 110° getrocknete Salz entspricht der Formel:

$$2Al_2O_3, 3PO_5 + 10Aq.$$

Pyrophosphorsaures Chromoxyd; durch Fällen von krystallisirtem Chromalaun mit pyrophosphorsaurem Natron erhält man bei gewöhnlicher Temperatur einen schmutzigrothen, in der Siedehitze einen hellgrünen Niederschlag. Bei 100° getrocknet, nimmt es eine dunklere, grüne Farbe an, die beim Glühen und Erkalten aber wieder heller wird. Die Analyse entspricht der Formel:

$$2Cr_2O_3, 3PO_5 + 7Aq.$$

Pyrophosphorsaures Manganoxydul ($2MnO, PO_5 + Aq$), durch Fällen von Manganvitriol mit pyrophosphorsaurem Natron erhalten, ist ein amorphes, weisses Pulver; durch Kochen mit schwefligsaurem Wasser kann es in perlmutterglänzenden Blättchen erhalten werden.

Pyrophosphorsaures Zinkoxyd ($2(2ZnO, PO_5) + 3Aq$), auf gleiche Weise wie das vorhergehende Salz, aus dem Zinkvitriol erhalten, ist eine amorphe, weisse, voluminöse Masse, die beim Trocknen wie Thonerdehydrat zusammenschrumpft. Durch Behandeln mit schwefliger Säure kann es als weisses, krystallinisches Pulver erhalten werden.

Pyrophosphorsaures Eisenoxydul bildet einen weissen, amorphen Niederschlag, der sich an der Luft sogleich grünlich, dann braun färbt.

Das Eisenoxydsalz ($2Fe_2O_3, 3PO_5 + 9Aq$), mittelst sublimirtem Eisenchlorid dargestellt, ist ein beinahe weisses, etwas gelbliches Pulver, das beim Erhitzen gelber, beim Erkalten aber wieder heller wird.

Pyrophosphorsaures Bleioxyd ($2PbO, PO_5 + Aq$), aus Bleizucker dargestellt, ist ein amorphes, weisses Pulver, das sich in Salpetersäure, Aetzkali, Ammoniak, Essigsäure und schwefliger Säure nicht löst.

Pyrophosphorsaures Kupferoxyd ($2CuO, PO_5 + 2Aq$) ist ein amorphes, grünlichweisses Pulver, das bei 100° dunkelblau, beim Erkalten aber wieder heller wird. Durch Lösen dieses Salzes in Ammoniak und Zusatz von Alkohol, erhält man allmählig eine lasurblaue, warzenförmig gruppirte Krystallisation; die Krystalle bestanden aus *pyrophosphorsaurem Kupferoxyd-Ammoniak* [$3(2CuO, PO_5) + 2(CuO, 2H_3N) + 8Aq$.]

Pyrophosphorsaures Nickeloxydul ($2NiO, PO_5 + 6Aq$), aus dem schwefelsaurem Nickeloxydul dargestellt ist ein hellgrünes Pulver, das durch Behandeln mit schwefliger Säure krystallinisch erhalten werden kann.

Pyrophosphorsaures Quecksilberoxydul ($2Hg_2O, PO_5 + Aq$), ist ein schweres, weisses, krystallinisches Pulver, das beim Rothglühen metaphosphorsaures Quecksilberoxyd hinterlässt.

Das Quecksilberoxydsalz ($2HgO, PO_5$), durch Fällen des salpetersauren Salzes erhalten, ist ein gelblichrother Niederschlag. Quecksilberchlorid wird durch pyrophosphorsaures Natron nicht gefällt.

Das Wismuthoxydsalz erschien als ein weisses, amorphes, voluminöses Pulver, das sich nach 24 Stunden in ein krystallinisches, schweres Pulver verwandelt hatte.

Pyrophosphorsaures Silberoxyd ($2AgO, PO_5$) ist der be

kannte weisse Niederschlag. Es scheint mit Ammoniak eine krystallinische Verbindung einzugehen.

Weisses phosphorsaures Silberoxyd ($2AgO, HO + PO_5$), durch Auflösen des gelben phosphorsauren Silberoxydes ($3AgO, PO^5$) in Phosphorsäure, Abdampfen der Lösung über Schwefelsäure und Vermischen mit Aether erhalten, erscheint als weisses, krystallinisches Pulver, das sich am Lichte schwärzt und mit Wasser sogleich in gelbes, phosphorsaures Silberoxyd und freie Phosphorsäure zerfällt.

L.

Ueber die nachtheiligen Einwirkungen von Salzlösungen und hauptsächlich von Urin auf das Eisen in Gebäuden.

Von

J. Persoz.

(Annales de chimie et de phys. XXIV, 506.)

Ich hatte wiederholt Gelegenheit zu beobachten, dass durch die fortgesetzte Einwirkung des Urins auf Eisen, letzteres fast das Doppelte seines Volumens einnimmt und in fast reines Oxyd, das nur Spuren von phosphorsaurem Eisenoxyd und Ammoniak enthält, übergeht. Da das Eisen in Gebäuden sehr häufig als Befestigungsmittel dient, so wird dasselbe, wenn es sein Volumen vergrössert, seinen Zweck nicht mehr erfüllen können. Ich glaube aus meinen Beobachtungen den Schluss ziehen zu können, dass an jedem Gebäude, bei dessen Aufführung Eisen angewendet wurde, eine Verunreinigung durch Urin sorgfältig vermieden werden muss.

LI.

Veränderung in der Structur des Eisens.

Herr Feldmarschalllieutenant Freiherr von Augustin zeigte der Versammlung von Freunden der Naturwissenschaften in Wien

(s. Ber. über die Mitth. Bd. 3) mehrere *abgebrochene Gewehrläufe* vor, welche durch längere Zeit im Gebrauche gewesen waren, und deren Eisen dadurch eine ganz *krystallinische Natur* angenommen hatte. Insbesondere ein Stück derselben zeigt im Bruche ungemein schön hervorragende *Hexaëder*flächen. Er erinnerte, dass man ähnliche Erfahrungen auch an den Axen der Eisenbahnwagen u. dergl. m. gemacht habe, dass es noch als zweifelhaft betrachtet werden müsse, ob die Erschütterung allein, oder die mit denselben zugleich wirkende Erwärmung diese Veränderung des Aggregationszustandes hervorbringe, und ob endlich jedes Eisen dieselben zu erleiden geeignet sei.

LII.

Ueber einige Producte der Einwirkung von Alkalien und Säuren auf das Aldehyd.

Weidenbusch studirte zuerst (Annalen der Chem. und Pharm. LXVI, 153) *die Einwirkung der Alkalien auf das Aldehyd* und suchte das *Aldehydharz* von dem demselben stets anhängenden, flüchtigen Oele zu befreien. Das möglichst gereinigte Harz ist ein feurig orangegelbes Pulver, bei längerem Trocknen bei 100° wird es blasser, es löst sich, wie das Oel, in Alkohol, Aether und etwas in Wasser. Alkalien lösen es kaum. Concentrirte Schwefelsäure löst es theilweise, Wasser fällt es wieder aus. Chlorgas entfärbt es, wenn es in der weingeistigen Lösung damit in Berührung kommt, schon durch wenige Blasen vollständig. Die Analyse dieses Harzes gab die Zahlen 76,40 p. C. Kohlenstoff, 7,97 p. C. Wasserstoff, 21,63 p. C. Sauerstoff. Zu gleicher Zeit mit dem Aldehydharz fanden sich in der davon abgegossenen Flüssigkeit Essigsäure und Ameisensäure.

Die Einwirkung der Säuren auf das Aldehyd. Wenn man reines, etwa mit der Hälfte seines Volumens Wasser gemischtes Aldehyd mit einer Spur Schwefelsäure oder Salpetersäure zusammenbringt, so scheiden sich nach kurzer Zeit auf dem Boden des Gefässes kleine, nadelförmige Krystalle aus, welche ihren Aldehydgeruch und ihre Mischbarkeit mit Wasser verloren *haben.* Obgleich der Verf. die zur Analyse dieser Krystalle noth-

wendigen Mengen nicht besass, so deuteten doch alle Versuche und Reactionen auf das von Liebig beschriebene Metaldehyd, und zwar auf die unschmelzbare Modification hin. Die darüber stehende Flüssigkeit wurde mit Wasser geschüttelt, von dem unzersetzten Aldehyd getrennt, entwässert und rectificirt. Der reine Körper gab bei der Analyse Resultate, die zur Formel $C_4H_4O_2$ führten. Das spec. Gewicht des Dampfes wurde gefunden 4,5830, berechnet 4,59507. Dieser Körper hat eine überraschende Aehnlichkeit mit dem von Fehling (Annalen d. Chem. XXVII, 321) beschriebenen, die neue Modification unterscheidet sich aber von der Fehlings dadurch, dass sie dünnflüssig, wasserhell, von eigenthümlich gewürzhaftem Geruch und brennend scharfem Geschmack, in Alkohol, Aether, auch etwas in Wasser löslich ist, bei 125° siedet, und, unverändert überdestillirt, sowohl für sich, als mit Wasser in eine Säure übergeht. Ganz besonders merkwürdig ist, dass diese Flüssigkeit mit einer Spur Schwefelsäure erwärmt, wieder in Aldehyd übergeht; dieselbe Säure also, die in niederer Temperatur das Aldehyd in diesen Körper verwandelt, bewirkt in höherer Temperatur die Rückverwandelung in Aldehyd. Eben so verhält sich Salpetersäure. Die Säure, welche aus dieser neuen Modification des Aldehyds entsteht, ist dem Verf. unbekannt.

Einwirkung von Schwefelwasserstoffsäure auf Aldehyd. Lässt man durch ein Gemisch von Aldehyd und Wasser anhaltend einen Strom Schwefelwasserstoffgas streichen, so trübt sich die Flüssigkeit und bei vollkommener Sättigung setzt sich am Boden des Gefässes ein dickflüssiges, wasserhelles Oel ab. Dasselbe wird durch Decantiren vom Wasser getrennt, und von der letzten Spur Wasser unter der Luftpumue befreit. Dieses Oel ist eine dickflüssige, wasserhelle Flüssigkeit, von heftigem, unangenehmem Knoblauchgeruche. Es löst sich etwas in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, und ist mit fetten und ätherischen Oelen mischbar. Es siedet bei 180°, der Siedepunct steigt aber unter fortwährender Bräunung des Oeles, bis zuletzt in der Retorte eine braune, schmierige Masse zurückbleibt, die beim Erkalten zu einem Kuchen von Krystallen erstarrt. Das spec. Gewicht des Oeles ist 1,134. Die Analyse führte zu der Formel $C_{12}H_{13}S_7$, man kann daher dieses Oel bestehend betrachten aus 3 Aequiv. Aldehyd, dessen Sauerstoff vertreten ist durch S + 1 Aeq. SH

Sein chemisches Verhalten bestätigen diese Annahme. Wenn man zu dem Oele einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure setzt, so erstarrt dasselbe augenblicklich zu einer weissen krystallinischen Masse, indem sich Schwefelwasserstoff entwickelt; ähnlich wie Schwefelsäure wirkt auch Chlorwasserstoffsäure. Auch in diesem Körper ist kein Sauerstoff, sondern an dessen Stelle Schwefel, der Schwefel desselben geht aber mit Silbersalz nicht vollständig in Schwefelsilber über, sondern die krystallinische Masse verbindet sich mit salpetersaurem Silberoxyd zu einem Salze von bestimmter Zusammensetzung; die Analyse führte zu der Formel: $C_4H_4S_2$, daraus folgt, dass dieser Körper wirklich aus dem Oele entsteht, indem sich davon 1 Aeq. SH trennen, denn: $C_{12}H_{13}S_7 - HS = C_{12}H_{12}H_6$ oder $3(C_4H_4S_2)$.

Dieser Körper verhält sich zum Aldehyd, wie das Mercaptan zu dem Alkohol, der Verfasser nennt ihn vorläufig *Acetylmercaptan,* obgleich derselbe sich gegen Quecksilberoxyd indifferent verhält. Dieser Körper krystallisirt in blendendweissen, glänzenden Nadeln, von unangenehmem, knoblauchartigem Geruche, die bei 45° schon zu sublimiren beginnen.

Die Krystalle lösen sich in Alkohol und Aether, auch etwas in Wasser und destilliren mit letzterem über; aus der weingeistigen Lösung krystallisirt dieser Körper in Dendriten. — Die oben erwähnten, braunen Krystalle sind derselbe Körper, welcher auch entsteht, wenn das mit Oel gesättigte Wasser an der Luft steht. Es entweicht hierbei Schwefelwasserstoff und Acetylmercaptan scheidet sich aus. — Wenige Blasen Chlor in das Oel geleitet, scheiden ebenfalls den Körper $C_4H_4S_2$ ab. Wird Ammoniakgas in das Oel geleitet, so wird unter Austritt von 3 Aequiv. Schwefelwasserstoff und Aufnahme von 3 Aequiv. Ammoniak Thialdin gebildet. Zur Analyse diente das salzsaure Thialdin, dieselbe gab $C_{12}H_{14}NS_4Cl$. — Das Acetylmercaptan verhält sich neutral, und wird durch Kali und Ammoniak nicht angegriffen. Mit einer weingeistigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zusammengebracht, ensteht ein Niederschlag, der mit siedendem Alkohol behandelt, Schwefelsilber und eine Flüssigkeit giebt, aus der sich nach einiger Zeit perlmutterglänzende Blättchen absetzen. Die Analyse derselben führten zu der Formel:

$$3(C_4H_4S_2) + 2AgO, NO_5.$$

Es stellt ein zartes, krystallinisches, weisses Pulver dar, das

sich am Lichte dunkeler färbt, und nach Acetylmercaptan riecht. Für sich erhitzt, giebt es salpetrige Säure und schwärzt sich wahrscheinlich unter Bildung von Schwefelsilber. Mit Alkalien in einer Retorte erhitzt, destillirt Acetylmercaptan über. Es löst sich nur in kochendem, absolutem Alkohol, und in kaltem um so leichter, je verdünnter derselbe ist. — Schlüsslich knüpft der Verfasser einige Bemerkungen über den Isomerismus des von Löwig und Weidmann durch Zersetzung des Oeles vom ölbildenden Gase mit Schwefelkalium erhaltenen, und unter dem Namen Elaylmercaptan oder Einfachschwefeläther in beschriebenen Körper mit dem Acetylmercaptan an. Nach L. Gmelin würde die Formel desselben C_4H_4, S_2 zu verdoppeln sein. Demzufolge würde die Ansicht von Dumas und Boullay, dass der Aether das Hydrat des ölbildenden Gases sei, nicht die richtige sein, da der Körper, den Löwig und Weidmann aus dem ölbildenden Gase darstellten, andere Eigenschaften hat, als der von dem Verf. aus dem Aldehyd erhaltene.

LIII.

Ueber den Schwefelgehalt der Gallen einiger Thiere.

Bensch (Annalen d. Chem. und Pharm. LXV, 194) stellte die Bestimmung des Schwefels mit gereinigter Galle dar. Die Reinigung geschah dadurch, dass er die frische Galle mit 3 Volumen absolutem Alkohol vermischte, nach dem Filtriren die Flüssigkeit zur Trockne verdunstete, den gepulverten Rückstand bei 110° trocknete, und denselben mit absolutem Alkohol 24 Stunden lang digerirte. Die abfiltrirte, weingeistige Flüssigkeit wurde im Wasserbade bis auf $\frac{1}{8}$ eingedampft, zur Befreiung vom Fette mit Aether geschüttelt und die Lösung durch Blutkohle entfärbt. Die in den meisten Fällen ganz farblose Flüssigkeit wurde eingedampft, der Rückstand bei 110° getrocknet. — Die Schwefelbestimmung geschah nach der von Rüling angewendeten Methode, nur dass von vornherein zum Kali $\frac{1}{20}$ Salpeter zugesetzt wurde.

Ochsengalle gab auf diese Weise 3,78 und 3,39 p. C. Schwefel.

Kalbsgalle gab 13,15 p. C. Asche und nach Abzug der Asche 5,62 p. C. Schwefel.

Hammelsgalle gab 11,86 p. C. Asche, und nach Abzug der Asche 6,46 p. C. Schwefel.

Ziegengalle gab 13,21 p. C. Asche, und nach Abzug der Asche 5,99 p. C. Schwefel.

Schweinegalle gab 13,31 p. C. Asche, und nach Abzug der Asche 0,30—0,36 p. C. Schwefel.

Bärengalle gab 8,42 p. C. Asche, und nach Abzug der Asche 6,38 p. C. Schwefel.

Hundegalle gab 6,21 p. C. Schwefel.

Wolfsgalle gab 5,03 p. C. Schwefel.

Fuchsgalle gab 12,71 p. C. Asche, und nach Abzug der Asche 5,96 p. C. Sbhwefel.

Hühnergalle gab 10,99 p. C. Asche, und nach Abzug der Asche 5,57 p. C. Schwefel.

Fischgalle von Hecht, Karpfen und Weissfischen, gab 14,11 p. C. Asche und 6,46 p. C. Schwefel.

Verbesserungen.

Bd. 43, S. 73, Z. 15 v. u. satt zweifach-weinsaures Kali l. zweifach-weinsaures Ammoniak
Bd. 44, S. 96. st. Schirz l. Schinz.
„ „ „ „ „ Haidler. l. Haidlen.
„ „ „ 116 „ H. Rose l. G. Rose.
„ „ „ „ „ Canstall l. Canstatt.

LIV.

Ueber die Producte der Sodafabrication.

Von

John Brown.

(Philisophic. Magazine XXXIV, 15.)

Glauber zeigte im Jahre 1658, dass Kochsalz durch Schwefelsäure zersetzt werden könne. In dem Jahre 1736 wies Du Hamel nach, dass die Base des gemeinen Salzes Natron sei. Cohausen sprach 1717 die Vermuthung aus, dass Kochsalz wohl vermittelst Kalk zu zersetzen sein möchte, seine Beobachtungen waren aber mit vielen Irrthümern begleitet, so dass sie gänzlich unbeachtet gelassen wurden. Im Jahre 1737 schlug Du Hamel vor, das Alkali aus dem schwefelsaurem Natron durch Schmelzen desselben mit Kohle, Digeriren der geschmolzenen Masse mit Essigsäure, Abdampfen des entstandenen essigsauren Natrons und Glühen des Rückstandes darzustellen.

Margraff versuchte schwefelsaures Natron mit Kalkstein zu zersetzen, seine Methode blieb jedoch erfolglos. Im Jahre 1768 zeigte Hagen, dass das Kochsalz mittelst Kali zersetzt werden könne, und dass die Zersetzungsproducte Chlorkalium und Aetznatron seien.

Bergmann zersetzte das Kochsalz mit Aetzbaryt.

Im Jahre 1775 zeigte Scheele, dass das Salz zum Theil durch Bleioxyd zersetzt werde.

Guyton und Carny zersetzten 1782 Kochsalz durch Schmelzen mit Feldspath.

Constantini zersetzte 1781 dieses Salz vermittelst Alaun.

Die schwefelsauren Salze des Kalkes, der Talkerde, des Ammoniaks und des Kalis zersetzen Kochsalz, eben so wie der Schwefelkies.

Die Umwandelung des schwefelsauren Natrons in ätzendes oder kohlensaures Alkali war indess von der grössten Wichtig-

keit. Die ersten Versuche, Glaubersalz in Schwefelnatrium umzuwandeln, wurden von Glauber, Stahl, Du Hamel, Margraff und Anderen angestellt. Die Schwierigkeit lag dann bloss darin, den Schwefel auszuscheiden. Du Hamel bediente sich hierzu der Essigsäure. In dem Jahre 1784 aber wurde das noch heutzutage befolgte Verfahren von Le Blanc und Dizé entdeckt, und seit dem Jahre 1791 ausgebeutet. Das Verfahren bestand darin, dass durch kohlensauren Kalk das Schwefelnatrium in kohlensaures Natron umgewandelt wurde.

Die von Le Blanc angewendeten Verhältnisse waren folgende:

2 Theile trocknes schwefelsaures Natron,
2 Theile trockner kohlensaurer Kalk,
1 Theil gemahlene Kohle.

Diese Substanzen werden genau gemischt und in einem Flammenofen einer starken Hitze ausgesetzt. Nach ungefähr einstündigem Verweilen in dem Ofen wird die geschmolzene Masse daraus entfernt und ausserhalb desselben erstarren gelassen. Nach dem Erkalten wird die Masse zerbrochen und der Einwirkung feuchter Luft ausgesetzt, wodurch die Masse zerfällt. Auf diese Weise wird das Aetznatron in kohlensaures Natron verwandelt, indem die atmosphärische Luft die Kohlensäure liefert. Nach dem Pulvern ist die Soda zum Gebrauche fertig.

Der jetzt angewendete Process der Sodafabrikation zerfällt in folgende vier Hauptpunkte:

1) in die Erzeugung des Glaubersalzes aus Kochsalz und Schwefelsäure;

2) in die Umwandelung des Glaubersalzes in rohes kohlensaures Natron;

3) in den Process der Calcination der Soda, und

4) in den Process der Erzeugung von kohlensaurem Natron.

Der erste Theil, der unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen wird, ist *die Zersetzung des Kochsalzes mittelst Schwefelsäure und die Erzeugung von schwefelsaurem Natron und von Chlorwasserstoffsäure.*

Das zu diesem Process verwendete Salz rührt von den Salzquellen von Cheshire, die sich häufig in rothem Sandstein neuerer Formation in dieser Gegend finden. Die Soole wird bis zur erforderlichen Stärke abgedampft, wobei alles Salz zu Boden

fällt; letzteres wird herausgenommen und in Spitzkörbe aus geschälten Weiden geschaufelt, um das Salz abträufeln und trocknen zu lassen. Die Mutterlauge wird noch zur Darstellung von Talkerdesalzen benutzt. Das auf diese Weise dargestellte Salz enthält, wie zu erwarten ist, viele Unreinigkeiten; die hauptsächlichsten derselben bestehen in Kalk, Talkerde und Schwefelsäure.

Zur Bestimmung des Kalkes wurde eine gewisse Menge des Salzes in Wasser gelöst und nach dem Abscheiden der unlöslichen Substanz durch Filtriren, der Kalk vermittelst oxalsaurem Ammoniak gefällt; durch reichlichen Zusatz von Salmiak wurde die Talkerde in Auflösung erhalten.

	CaO, CO_2.	CaO.	CaO p. Mille.
2000 Gran Salz gaben	15,10	8,456	4,228
" " " "	14,60	8,176	4,088
		Im Mittel	4,158.

Die Schwefelsäure wurde durch Zusatz von Salpetersäure und salpetersaurem Baryt gefällt.

	BaO, SO_3.	SO_3.	SO_3 p. Mille.
2000 Gran Salz gaben	39,85	13,733	6,869
" " " "	39,50	13,620	6,810
		Im Mittel	6,839.

Die Menge der Talkerde wurde bestimmt durch Fällen mittelst Ammoniak und phosphorsaurem Natron, nachdem der Kalk vorher sorgfältig abgeschieden worden war.

	$2MgO, PO_5$.	MgO.	MgO p. Mille.
2000 Gran Salz gaben	4,65	1,660	0,830.

Der kohlensaure Kalk blieb bei der Digestion des Salzes mit Wasser unlöslich zurück; er wurde durch Filtriren abgeschieden.

	CaO, CO_2.	In 1000 Theilen.
2000 Gran Salz gaben	3,000	1,50.

Der Gewichtsverlust des Salzes beim Trocknen desselben bei 100° gab die darin enthaltene Wassermenge.

330,2 Gran des Salzes verloren 17,96 Gran oder 54,373 Gran auf 1000 Grane.

Zur Bestimmung des Jod- und Brommagnesiums brachte ich ein und ein halbes Pfund des Salzes in einen Trichter, dessen untere Oeffnung mit Filtrirpapier verschlossen war und wusch das Salz zu wiederholten Malen mit siedendem Wasser. Das Jodür und Bromür wurden von dem Wasser, zugleich mit einer nicht unbedeutenden Menge Kochsalz gelöst. Die Lösung wurde

zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit Alkohol digerirt, es löste sich dadurch das Jod- und Brommetall mit einer geringen Menge des Salzes auf, dessen grösster Theil durch Filtriren getrennt wurde. Die filtrirte Lösung wurde zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit Wasser digerirt. Es wurde darauf Chlorpalladium hinzugesetzt, ohne dass eine Fällung von Jodpalladium entstanden wäre; das Palladium wurde hierauf durch Schwefelwasserstoff entfernt, und das entstandene Schwefelpalladium abfiltrirt. Beim Prüfen der filtrirten Lösung mit Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd zeigte sich kein Niederschlag. Wäre Brom vorhanden gewesen, so hätte es in diesem Falle als Bromsilber zu Boden fallen müssen, da diese Verbindung in Aetzammoniak unlöslich ist. Es geht aus Vorstehendem hervor, dass das erwähnte Fabriksalz weder Jod noch Brom enthielt, es ist jedoch wahrscheinlich, dass beide Substanzen in geringer Menge in dem Steinsalz enthalten sind, sie würden daher in der Soole, welche zur Darstellung der Talkerdesalze angewendet wird, zu suchen sein.

Beim Behandeln des Salzes mit Platinchlorid entstand ein geringer Niederschlag von Kalium-Platinchlorid.

Zusammensetzung des käuflichen Salzes.

		Talkerde.	Kalk.	Schwefelsäure.
Chlornatrium	931,615			
Chlorkalium	Spur.			
Chlormagnesium	1,066	0,381	—	—
Schwefelsaurer Kalk	10,098		4,158	5,940
Schwefelsaure Talkerde	1,348	0,449	—	0,899
Kohlensaurer Kalk	1,500	—	—	—
Wasser	54,373			
	1000,000	0,830	4,158	6,839.

Ungefähr 6 Centner dieses Salzes wurden in ein eisernes Gefäss gebracht, und auf dasselbe vermittelst eines Hebers ungefähr $5\frac{1}{2}$ Centner Schwefelsäure von 1,750 spec. Gew. gegossen. Es fand sogleich heftige Einwirkung statt, und es entwickelten sich bedeutende Mengen von chlorwasserstoffsaurem Gase, die durch ein Kamin ihren Ausweg nahmen. Da indess die Salzsäure verwerthet werden kann, so kann man entweder das Gas durch in langen cylindrischen Gefässen enthaltenes Wasser oder durch eine Schicht von Koks leiten, welche letztere das Gas zurückhält, *bis sich* eine beträchtliche Menge desselben angesammelt hat; zur

Aufnahme des Gases lässt man dann einen Strom Wasser durch die Koks sickern, wodurch alles Gas entfernt wird. Nach Verlauf ungefähr zweier Stunden hört die Gasentwickelung auf; das halbflüssige, schwefelsaure Salz wird in eine andere Kammer gebracht und zur Austreibung sämmtlicher Säure stark erhitzt. Sämmtliche Operationen erfordern ungefähr vier Stunden Zeit.

Die in dem so erhaltenen schwefelsaurem Natron enthaltenen fremden Substanzen sind Sand, Eisenoxyd, Talkerde und nicht zersetztes Salz.

Sandbestimmung. Die bei der Digestion des schwefelsauren Salzes im salzsäurehaltigen Wasser ungelöst zurückbleibende Substanz wurde durch Filtriren abgeschieden.

1000 Gran schwefelsaures Natron gaben 2,82 Gran Sand
" " " " " 3,38 " "
Im Mittel 3,10 Gran Sand.

Aus der vom Sand abfiltrirten Lösung wurde das Eisenoxyd mittelst Ammoniak gefällt, nachdem vorher Salmiak zur Verhinderung der Fällung der Talkerde zugesetzt worden war.

1000 Gran schwefelsaures Natron gaben 2,15 Gran Eisenoxyd
" " " " 2,45 " "
Im Mittel 2,30.

Nach Abscheidung des Sandes und des Eisenoxydes wurde der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt.

	CaO,CO_2.	CaO,SO_3.
1000 Gr. schwefelsaures Natron gaben	7,000	9,656
	7,367	10,019
	7,100	9,520
	Im Mittel	9,731.

Die vom Kalk, Eisenoxyd und Sand befreite Lösung wurde mit phosphorsaurem Natron unter Zusatz von Ammoniak behandelt.

Die Talkerde wurde demnach als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde gefällt.

	$2MgO,PO_5$.	MgO,SO_3.
1000 Gran schwefelsaures Natron gaben	2,70	2,893.

Die Menge des Chlornatriums wurde durch Fällen des Chlors mit salpetersaurem Silberoxyd unter Zusatz von Salpetersäure ermittelt.

	AgCl.	NaCl in 1000 Th.
200 Gran schwefelsaures Natron gaben	4,30	8,995
1000 " " " "	29,70	12,373
500 " " " "	13,80	11,500
	Im Mittel	10,956.

Das schwefelsaure Natron enthält stets eine geringe Menge von freier Säure, die Quantität derselben wurde durch den Gewichtsverlust ermittelt, welchen das Salz beim Erhitzen bis zum Glühen erlitt.

		In 1000 Th.
200 Gran schwefelsaures Natron verloren	1,70	8,50 Säure
„ „ „ „ „	1,84	9,20 „
	Im Mittel	8,85.

Zusammensetzung des rohen schwefelsauren Natrons.

Schwefelsaures Natron	962,170
Schwefelsaurer Kalk	9,731
Schwefelsaure Talkerde	2,893
Chlornatrium	10,956
Eisenoxyd	2,300
Sand	3,100
Freie Säure	8,850
	1000,000.

II. Wir betrachten nun den zweiten Theil des Processes, nämlich *die Umwandlung des schwefelsauren Natrons in rohes kohlensaures Natron.*

Diese Umwandlung wird durch die vereinigte Einwirkung von Kohle und kohlensaurem Kalk bewirkt. Folgende Tabelle zeigt die gewöhnlich angewendeten Verhältnisse an:

	Ctr.	Viertel.	In 100 Th. Pfund.	Berechnete Menge.
Schwefelsaures Natron	2	2	100	100
Gepulverter Kalkstein	2	2,5	102,9	105,3
Kohlenklein	1	3	61,7	33,6.

Diese Substanzen werden, nachdem sie innig gemischt worden sind, in einen Flammenofen gebracht und stark erhitzt. Wenn die Masse weich zu werden beginnt, muss sie mit Krücken durcheinander gearbeitet werden, um der Wärme eine neue Oberfläche darzubieten; sobald die Masse Teigconsistenz angenommen hat, beginnt die eigentliche chemische Einwirkung und es steigen aus dem Brei zahlreiche Flammen von entzündetem Kohlenoxydgas empor. Die Gasentwickelung wird so heftig, dass die ganze Masse zu kochen scheint. Nach beendigter Gasentwickelung ist die Operation vollendet, die geschmolzene Masse wird aus dem Ofen gescharrt und erkalten gelassen. Die so erhaltene Masse ist die „*rohe Soda*" (soda ball, black ash).

Der Vorgang hierbei besteht aus zwei besonderen Processen, welche in besonderen Oefen vorgenommen werden:

1) Die Kohle verbrennt auf Kosten des Sauerstoffs des schwefelsauren Natrons, und bewirkt dadurch die Bildung von Schwefelnatrium und Kohlenoxydgas.

$$NaO, SO_3 + 4C = NaS + 4CO.$$

2) Das entstandene Schwefelnatrium wird durch den kohlensauren Kalk unter Bildung von Schwefelcalcium und kohlensaurem Natron zersetzt:

$$NaS + CaO, CO_2 = NaO, CO_2 + CaS.$$

Wenn diese Verbindung aber mit Wasser digerirt würde, so würde eine umgekehrte Einwirkung augenblicklich stattfinden und Schwefelnatrium und kohlensaurer Kalk von Neuem gebildet werden. Um diesem Uebelstande zu begegnen, wird ein bedeutender Ueberschuss an Kalk und zwar zweimal so viel, als nach der eben angeführten Formel nothwendig sein würde, angewendet. Diesen Ueberschuss an Kalk bewirkt die Bildung einer im Wasser unlöslichen Verbindung, welche die Formel

$$3CaS, CaO$$

zeigt. Diese Verbindung ist auf eine Lösung von ätzendem oder kohlensaurem Natron ohne alle Einwirkung.

Analyse der rohen Soda.

Die zur Analyse dienenden Proben wurden durch Pulvern einer grossen Menge der rohen Soda und Mengen des Pulvers erhalten.

1. Zur Bestimmung *der Menge der löslichen und unlöslichen Salze* wurde eine Menge der Substanz auf ein gewogenes Filter gebracht, und mit Wasser von ungefähr 100° gewaschen, bis ein Tropfen der abfiltrirten Flüssigkeit beim Verdampfen keinen Rückstand hinterliess; das Filter und die darauf befindliche, unlösliche Substanz wurden im Wasserbade getrocknet und gewogen.

Rohe Soda.		Unlösliche Substanz.	Lösliche Substanz.
100	geben	59,87	40,13
,,	,,	58,92	41,08
,,	,,	59,90	40,10
	Im Mittel	59,56	40,43.

2. Schwefelsaures Natron. Nach dem Sättigen der rohen Soda mit reiner Chlorwasserstoffsäure und Abfiltriren der unlöslichen Substanz wurde die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt.

Rohe Soda.	BaO, SO_3.	BaO, SO_3 p. C.	NaO, SO_3 p. C.
245,20	8,50	3,466	2,147
110,00	1,30	1,181	0,733
78,36	0,76	0,969	0,601
	Im Mittel	1,872	1,160.

3. Chlornatrium. Die rohe Soda wurde mit Salpetersäure digerirt und filtrirt, und aus der filtrirten Lösung das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd gefällt.

Rohe Soda.	AgCl.	Cl.	NaCl.	NaCl p. C.
98 gaben	5,400	1,350	2,250	2,295
100 „	3,679	0,912	1,532	1,532
			Im Mittel	1,913.

4. Natron. Die Gesammtmenge der verwerthbaren Soda, d. h. der als kohlensaures Natron, Aetznatronhydrat und Schwefelnatrium vorhandenen, wurde auf folgende Weise bestimmt: ich brachte einen Theil der rohen Soda auf ein Filter und wusch mit warmem Wasser, bis alle lösliche Substanz ausgezogen war, ich neutralisirte darauf die filtrirte Lösung genau mit verdünnter Schwefelsäure, und fällte letzere mittelst Chlorbaryum aus. Aus der Quantität des so erhaltenen, schwefelsauren Baryts wurde die Menge des vorher aus dem schwefelsauren Natron erhaltenen, abgezogen und aus dem Rest die Alkaliprocente berechnet.

Rohe Soda.	BaO, SO_3.	BaO, SO_3.	BaO, SO_3 p. C.	Soda p. C.
44,60 gaben	40,60	91,031 — 1,872 =	89,159	24,593
100 „	88,96	88,960 — 1,872 =	87,088	24,024
48,50 „	42,76	88,164 — 1,872 =	86,292	23,800
			Im Mittel	24,138.

5. Schwefel. Die Menge des Schwefels wurde auf zweierlei Weise bestimmt. Die erste Methode bestand darin, die sorgfältig gepulverte, rohe Soda mit der einfachen Menge von salpetersaurem Kali zu mischen und in einem bedeckten Platintiegel zu erhitzen. Die geschmolzene Masse wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst und nach dem Filtriren die Lösung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Nach der zweiten Methode wurde die rohe Soda mit einer geringen Menge Wasser befeuchtet, darauf innig mit einer gewissen Menge von fein gepulvertem, chlorsaurem Kali gemengt und zu dem Gemenge tropfenweise Chlorwasserstoffsäure gesetzt, bis durch neuen Zusatz von Säure keine Gasentwickelung mehr stattfand. Das die Substanz enthaltende Gefäss wurde im Wasserbade gelind erhitzt, mit der Vorsicht, die Temperatur nicht über 82° zu steigern, da chlorige Säure schon gegen 93°

mit der grössten Heftigkeit explodirt. Nach beendigter Einwirkung wurde die Lösung filtrirt und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Von dem Gewichte des auf diese Weise erhaltenen schwefelsauren Barytes wurde die frühere Menge 1,872 abgezogen, und aus dem Reste die Menge des Schwefels berechnet.

	Rohe Soda.		BaO, SO_3.	BaO, SO_3 p. C.	Schwefel p. C.
Nach der ersten Methode.	19,34	gaben	17,90	92,554 — 1,872 = 90,628	12,507
	19,53	„	18,20	93,189 — 1,872 = 91,317	12,595
Nach der zweiten Methode.	28,90	„	27,00	93,425 — 1,872 = 91,553	12,627
	29,60	„	27,20	91,891 — 1,872 = 90,019	12,416
				Im Mittel	12,536.

6. Die Talkerde wurde durch Ammoniak und phosphorsaures Natron gefällt.

Rohe Soda.		$2MgO, PO_5$.	MgO p. C.
100 Gran	gaben	0,980	0,350.

7. Kieselerde und Sand. Die rohe Soda wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit starker Salzsäure digerirt, und die unlösliche Substanz abfiltrirt.

Rohe Soda.		Kieselerde und Sand.	Kieselerde und Sand p. C.
56,00	gaben	4,30	7,679.

Die Kieselerde wurde von dem Sand durch starke Kalilauge getrennt.

Rohe Soda.		Sand.	Sand p. C.	Kieselerde p. C.
56,00	gaben	2,40	4,285	3,394.

8. Eisen und Thonerde. Die rohe Soda wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und nach Abscheiden des unlöslichen Theiles das Eisen und die Thonerde durch Aetzammoniak gefällt.

Rohe Soda.		Al_2O_3 und Fe_2O_3.	Al_2O_3 und Fe_2O_3 p. C.
61,20	gaben	3,45	5,637
19,53	„	1,15	5,888
29,10	„	1,45	4,982
		Im Mittel	5,502.

Das Eisenoxyd wurde von der Thonerde durch Aetzkali getrennt.

Rohe Soda.		Fe_2O_3	Fe_2O_3 p. C.	Fe p. C.	Al_2O_3 p. C.
61,20	gaben	2,94	4,804	3,363	0,833
29,10	„	1,20	4,123	2,886	0,850
			Im Mittel	3,129	0,846.

9) *Kalk.* Aus der von der Thonerde und dem Eisenoxyd abfiltrirten Lösung wurde der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt.

Rohe Soda.	CaO, CO_2.	CaO.	CaO p. C.
61,20 gaben	33,00	18,480	30,194
29,10 „	15,50	8,680	29,828
21,80 „	12,05	6,748	30,954
		Im Mittel	30,325.

10) *Kohlensäure.* Die aus Schwefelwasserstoff und Kohlensäure bestehenden Gase, die sich beim Uebergiessen der rohen Soda mit Chlorwasserstoffsäure entwickelten, wurden durch concentrirtes Barytwasser geleitet. Der entstandene kohlensaure Baryt wurde möglichst schnell abfiltrirt.

Rohe Soda.	BaO, CO_2.	CO_2.	CO_2 p. C.
43,35 gaben	28,90	6,487	14,304
90,18 „	59,20	13,289	14,736.
		Im Mittel	14,620.

11) *Kohlenstoff.* Zur Bestimmung der Kohlenmenge wurde eine gewisse Menge der rohen Soda mit Salzsäure behandelt, und die Lösung zur Trockne verdampft; der Rückstand wurde mit verdünnter Säure aufgenommen und die unlösliche Substanz auf ein vorher bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter gebracht. Der unlösliche Rückstand bestand aus Kohle, Kieselerde und Sand, aus welchem nach dem Glühen durch Gewichtsverlust die Kohlenprocente berechnet wurden.

Rohe Soda.	Unlösliche Substanz.	Kohlenprocente.
50,00	verloren 00,35	0,700

Während des Auswaschens der löslichen Salze bemerkte ich, dass die filtrirte Lösung von grünlicher Farbe war, beim Sieden der Lösung setzte sich eine grüngefärbte Substanz ab, und die überstehende Flüssigkeit, war vollkommen farblos. Bei der Untersuchung dieses Niederschlages fand ich, dass derselbe hauptsächlich aus Kieselerde und Thonerde mit etwas Kalk besteht. Es ging daraus hervor, dass derselbe künstlicher Ultramarin war, der sich häufig in den Spalten der Flammenöfen findet und mit Aetznatron eine grüngefärbte Lösung, eben so wie die erwähnte Verbindung giebt.

Rohe Soda.	Ultramarin.	Ultramarinprocente.
200 Gran geben	0,46	0,23
100 „ „	0,36	0,36
	Im Mittel	0,295.

Schwefelsaures Natron	1,160
Chlornatrium	1,913
Natron	24,138
Kalk	30,325
Schwefel	12,536
Kohlensäure	14,520
Sand	4,285
Kieselerde	3,394
Talkerde	0,350
Thonerde	0,846
Eisen	3,129
Wasser	0,700
Kohle	7,998
Ultramarin	0,295

		Natron.	Kalk.	Kohlensäure.	Schwefel.
Kohlensaures Natron	35,640	21,120	—	14,520	—
Aetznatron	0,609	0,609	—	—	—
Thonsaures Natron	2,350	1,504	—	—	—
Schwefelsaures Natron	1,160	—	—	—	0,454
Schwefelnatrium	1,130	0,905	—	—	—
Chlornatrium	1,913	—	—	—	—
Ultramarin	0,295	—	—	—	—
3CaS + CaO	29,172	—	24,021	—	10,296
Aetzkali	6,301	—	6,301	—	—
Sand	4,285	—	—	—	—
Schwefeleisen	4,917	—	—	—	1,786
Schwefels. Talkerde	3,744	—	—	—	—
Kohle	7,998	—	—	—	—
Wasser (hycroscop.)	0,700	—	—	—	—
	100,214	24,138	30,325	14,520	12,536.

Wie man sieht, betrachte ich in der erwähnten Analyse den grössten Theil des Natrons an Kohlensäure gebunden, und nur eine kleine Menge als Aetznatron. Unger und Andere, die sich mit Untersuchung der rohen Soda beschäftigten, machten den Fehler, eine grosse Quantität des Alkalis als Hydrat anzunehmen und die Kohlensäure zu dem Kalke zu rechnen; digerirt man aber etwas rohe Soda mit Alkohol, und prüft dann die alkoholische Flüssigkeit sorgfältig, so findet man nur eine sehr kleine Menge von Alkali in Lösung, welches ich für Sulfuret halte. Enthielte die rohe Soda Aetznatron, so müsste sich dasselbe sogleich in Alkohol lösen, und eine stark alkalische Lösung geben. Dies ist aber nicht der Fall. Wird nun aber die rohe Soda mit Wasser digerirt, so findet sich in der Flüssigkeit eine reichliche Menge von Aetznatron, das auf folgende Weise entstanden sein kann: in der rohen Soda finden sich bedeutende Quantitäten von Aetzkalk, auf Zusatz von Wasser tritt Zersetzung ein, kohlensaures Natron und Aetzkalk geben kohlensauren Kalk und Aetznatron.

Einige Analytiker glauben in der rohen Soda chemisch gebundenes Wasser mit Soda oder Kalk vereinigt nachgewiesen zu haben; aber woher sollte dieses Wasser kommen, da die angewendeten Substanzen keins enthielten? Eine kleine Menge desselben ist allerdings bei der Verbrennung der Kohle gebildet worden, diese Menge ist aber bei Weitem nicht hinreichend. Das zur Bestimmung der an Natron oder Kalk gebundenen Wassermenge angewendete analytische Verfahren scheint mir nicht genau; dieses Verfahren bestand darin, die rohe Soda mit chromsaurem Bleioxyd zu verbrennen, und die Menge des erhaltenen Wassers zu wiegen. War aber noch etwas unzersetzte Kohle in dem Rückstand, so enthielt dieselbe Wasserstoff, es musste sich demnach Wasser hierbei bilden.

Ich fand bei der Untersuchung von Proben verschiedener Oefen, dass die constituirenden Bestandtheile bedeutend variiren können. So variirte der Kalk von 27 — 34 p. C., das Natron von 22—26,5 p. C. Der Schwefel von 10—16 p. C.; alle diese Mengen standen aber in einer gewissen Beziehung zu einander: war die Menge des Kalkes z. B. hoch, so wuchs auch in demselben Verhältniss die Schwefelmenge, und die Natronprocente wurden folglich dadurch vermindert.

Folgende Tabelle wird dies augenscheinlich machen:

Natron	26,480	22,000	24,138
Kalk	26,959	33,807	30,324
Schwefel	10,527	13,820	12,436.

Ich führe nun zwei Analysen von roher Soda an: die eine derselben ist von Unger mit Soda von Cassel, die andere von Richardson mit Soda von Newcastle angestellt. Beide Analysen gaben Natronhydrat und kohlensauren Kalk, obwohl, wie ich meine, mit Unrecht; die andern Resultate der Analyse scheinen indess richtig zu sein.

Der Betrieb in den Sodafabriken zu Cassel und Newcastle geschieht fast genau auf dieselbe Weise, wie hier.

	Von Cassel.	Von Newcastle.
Schwefelsaures Natron	1,99	3,64
Chlornatrium	2,54	0,60
Kohlensaures Natron	23,57	9,89
Natronhydrat	11,12	25,64
Kohlensaurer Kalk	12,90	15,67
3CaS, CaO	34,76	35,57
Schwefeleisen	2,45	1,22
Kieselsaure Magnesia	4,74	0,88
Kohle	1,59	4,28
Sand	2,02	0,44
Wasser (hygroscop.)	2,10	2,17
	99,78	100,00.

III. Die dritte Abtheilung des Sodaprocesses ist die ***Bereitung der calcinirten Soda aus der rohen Soda.***

Die erste Aufgabe ist, aus den Sodaklumpen alle löslichen Bestandtheile auszuziehen; die Ausziehung geschieht durch Digestion mit warmem Wasser. Die zu diesem Zweck angewendeten Gefässe sind eiserne Auslaugebottiche, von denen gewöhnlich 5—6 terrasenförmig nebeneinander gestellt sind, so dass das aus dem ersten Bottich ausfliessende Wasser durch sämmtliche Bottiche nacheinander fliesst. Auf diese Weise erhält man eine gesättigte Lösung. Die aus dem letzten Bottich ausfliessende Lauge wird in eine eiserne Pfanne gelassen, der in den Bottichen zurückbleibende Rückstand wird nicht benutzt und gewöhnlich weggeworfen. Dieser Rückstand ist wegen des sich daraus in reichlicher Menge entwickelnden Schwefelwasserstoffgases eine Quelle grosser Unannehmlichkeiten, sowohl für den Fabrikanten selbst, als auch für die ganze Umgegend. Zahlreiche Versuche, den Schwefel aus dem Rückstand wieder zugewinnen, blieben bis jetzt ohne Erfolg.

Analyse des Sodarückstandes.

Folgende Analyse von frischem Sodarückstand wurde auf dieselbe Weise, wie die der rohen Soda vorgenommen.

1. ***Schwefelsäure.*** Der Rückstand wurde mit reiner Chlorwasserstoffsäure digerirt, und nach Abscheiden der unlöslichen Betandtheile die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt.

Substanz.	BaO, SO_3	BaO, SO_3 p. C.	CaO, SO_3 p. C.
28,00	2,10	7.500	4,396
30,95	2,20	7,108	4,166
		Im Mittel	4,281.

2. ***Schwefel.*** Der Schwefel wurde vermittelst chlorsau

rem Kali und Chlorwasserstoffsäure oxydirt und die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

Substanz.	BaO, SO_4		BaO, SO_3 p. C.	Schwefelprocente
27,75 gaben	27,56	99,315 — 7,304 =	92,011	12,689
30,90 „	32,40	104,854 — 7,304 =	97,550	13,455
26,95 „	27,80	103,154 — 7,304 =	95,850	13,220
			Im Mittel	13,182.

3. *Kieselerde* und *Sand*. Durch Auflösen des Rückstandes in starker Chlorwasserstoffsäure, Abdampfen zur Trockne Wiederauflösen des Rückstandes, bleiben Kieselerde, Sand und Kohle als unlösliche Substanzen zurück; die letztere wird durch Glühen entfernt. Kieselerde und Sand wurden durch Aetzkalilauge getrennt.

Rückstand.	SiO_3 u. Sand.		SiO_3	Sand.	SiO_3 p. C.	Sand p. C.
50,000 gaben	5,513	enthaltend	2,640	und 2,873	5,280	5,746

4. *Eisenoxyd*. Nach Abscheiden der Kieselerde und des Sandes wurde das Eisen durch Ammoniak gefällt; es enthielt eine geringe Menge Thonerde.

Rückstand.	Fe_2O_3.	Fe_4O_3 p. C.
20,000	1,10	5,500
50,000	2,46	4,920
21,40	1,44	6,729
	Im Mittel	5,716.

5. *Kalk*. Nach dem Ausfällen des Eisens wurde der Kalk durch Oxalsäure ausgeschieden.

Rückstand.	CaO, CO_2	CaO.	CaO p. C.
21,40	17,10	9,576	44,747
48,90	39,10	21,896	44,777
		Im Mittel	44,762.

6. *Talkerde*. Nach dem Abscheiden des Kalkes wurde die Talkerde durch phosphorsaures Natron unter Zusatz von Ammoniak gefällt.

Rückstand.	$2MgO, PO_5$.	MgO.	MgO p. C.
48,90 gaben	0,970	0,346	0,707

7. *Kohlensäure*. Eine gewogene Menge des Rückstandes wurde in einem Gefässe vorsichtig mit verdünnter Säure übergossen, und das entweichende Gas durch Barytwasser geleitet; aus der Menge des entstandenen kohlensauren Baryts wurde die Menge der Kohlensäure berechnet.

Rückstand.	BaO, CO_2	CO_2	CO_2 p. C.
30,80 gaben	15,65	3,513	11,406
27,20 „	13,30	2,985	10,974
		Im Mittel	11,190.

8. *Lösliche und unlösliche Salze.* Die Gesammtmenge der löslichen Substanzen wurde mit Wasser ausgezogen, und der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen.

Rückstand.	Unlös. Substanz.	Unlösl. Subst. p. C.	Lösl. Subst. p. C.
71,2 gaben	52,50	73,736	26,264

9. *Kohle.* Die Quantität derselben wurde auf dieselbe Weise, wie in der rohen Soda bestimmt.

Rückstand.	SiO_2, Sand u. Kohle.		Kohle.	Kohlenproc.
50 Gr. gaben	11,552	Verlust b. Glühen	6,039	12,078
		Unlösl. Salze, p. C.	61,658	—

10. Kohlensäure in den unlöslichen Salzen.

Rückstand.	BaO, CO_2	CO_2	CO_2 in den unlösl. Salzen.
20,30 gaben	15,70	3,525	10,657

11. Kalk in unlöslichen Salzen.

Rückstand.	CaO, CO_2.	CaO.	CaO in unlösl. Salzen.
23,80	20,90	11,704	30,448.

12. Zweifach-Schwefelcalcium. Eine grosse Menge des Rückstandes wurde mit Chlorwasserstoffsäure und einer grossen Menge Wasser digerirt, und die Flüssigkeit darauf bis zum völligen Austreiben alles Schwefelwasserstoffs erhitzt. Der zurückbleibende Schwefel wurde mittelst chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure oxydirt, und die entstandene Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Da die erwähnte Methode aber nicht ganz genaue Resultate giebt, so kann die erhaltene Menge des Zweifach-Schwefelcalciums nur als annährend richtig betrachtet werden.

Rückstand.	BaO, SO_3	Schwefel.	Schwefelpr.	CaS_2 p. C.
35,8	11,45	1,579	2,205	3,583

13. *Unterschwefligsaurer Kalk.* Ungefähr 100 Gran des Rückstandes wurden vier und zwanzig Stunden lang mit einer Auflösung von oxalsaurem Kali digerirt, und darauf ein Kupferoxydsalz hinzugesetzt, um allen Schwefel auszuscheiden. Das gefällte Schwefelkupfer wurde abfiltrirt und zur filtrirten Lösung Schwefelsäure gesetzt. Es fand anfänglich keine Einwirkung statt, nach ein bis zwei Stunden aber begann die Flüssigkeit sich zu trüben. Die Quantität des Schwefels war jedoch zu gering, um bestimmt werden zu können,

14. Wasser.

Rückstand.	Wasserprocente.
	2,10.

100 Grn. verloren beim Trocknen bei 100°:

Lösliche Salze	26,164
Unlösliche Salze	73,736
	100,000.

Schwefelsaurer Kalk	4,281
Schwefel	13,182
Kieselerde	5,280
Sand	5,746
Eisenoxyd	5,716
Kalk	44,762
Talkerde	0,707
Kohlensäure	11,190
Kohle	12,078
Kohlensäure in d. unlösl. Salzen	10,657
Kalk in d. unlösl. Salzen	30,448
Zweifach-Schwefelcalcium	3,583
Unterschwefligsaurer Kalk	Spur
Wasser	2,10.

			Kalk.	Schwefel.	Kohlens.
Unlösl. Salze	Kohlensaurer Kalk	24,220	13,563	—	10,657
	3CaSCaO	20,363	16,769	7,187	—
	Kohle	12,709	—	—	—
	Kiesels. Talkerde	5,987	—	—	—
	Sand	5,746	—	—	—
	Eisenoxyd	5,716	—	—	—
Lösliche Salze	Schwefels. Kalk	4,281	1,645	—	—
	Unterschwefligs Kalk	Spur	—	—	—
	Zweifach-Schwefelcalcium	3,583	1,920	2,205	—
	Schwefelcalcium	8,527	6,631	3,790	—
	Kalkhydrat	5,583	4,225	—	—
	Kohlens. Natron	1,309	—	—	0,533
	Wasser (hygroscop.)	2,100	—	—	—
		100,124	44,762	13,182	11,190.

Wie es scheint, sind diese Mengen von Kalk, Schwefel und Kohlensäure der grössten Variation unterworfen; jede Probe zeigte eine verschiedene Quantität derselben.

Bei Untersuchung einer Probe eines vier Wochen alten Sodarückstandes, fand ich die Quantität des unterschwefligsauren Kalkes weit grösser, als in einer frischen Probe. Eine andere Probe, welche zum Theil drei Jahre lang der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt gewesen war, fand sich gänzlich in schwefelsauren Kalk, schwefligsauren, kohlensauren und unterschwefligsauren Kalk umgewandelt. Andere Proben bestanden nur aus schwefelsaurem Kalk, kohlensaurem Kalk und Aetzkalk. Diese Versuche sind in so fern nicht ohne Interesse, al sie die allmählige Oxydation des in dem Sodarückstand enthaltenen Schwefels zeigen.

In der rohen Soda besteht der sich nicht lösende Th *(the waste)* fast ganz aus Calciumoxysulfuret (3CaS, CaO) u Aetzkalk. Die Verbindung 3CaS, CuO giebt bei ihrer Zersetzu Einfach- und Zweifach-Schwefelcalcium und Aetzkalk. Da d Zweifach-Schwefelcalcium gern efflorescirt, so sieht man häu

die Klumpen mit einem Haufwerke gelber, kleiner, prismatischer Krystalle überzogen. Der sich oxydirende Schwefel giebt als erstes Product unterschwefligsauren und schwefligsauren Kalk, bei fortgesetzter Oxydation entstehen unterschwefelsaurer und schwefelsaurer Kalk; die Oxydation hört erst dann auf, wenn nur schwefelsaurer Kalk vorhanden ist. Der Aetzkalk wird hierbei zum grössten Theile in kohlensauren Kalk umgewandelt.

Es war anfänglich meine Absicht, genau die Menge einer jeden der oben erwähnten Substanzen in den verschiedenen Zersetzungsperioden zu bestimmen, ich kannte aber keine Methode, um schweflige Säure, unterschweflige Säure und Unterschwefelsäure genau zu bestimmen, besonders wenn diese Säuren mit Schwefelsäure und Schwefelmetallen, wie in dem Sodarückstand, vorkommen. Unter diesen Umständen war es unmöglich, eine Reihe von Analysen des Rückstandes zu den verschiedenen Zeiten der Zersetzung vorzunehmen; hoffentlich wird die Wissenschaft die gegenwärtig unübersteigbaren Hindernisse später entfernen.

Ich erwähne hier eine Analyse Ungers einer Probe eines Rücktandes von Cassel:

Kohlensaurer Kalk	19,56
3CaS + CaO	32,80
Kohle	2,60
kieselsaure Talkerde	6,91
Sand	3,09
Eisenoxyd	3,70
Schwefelsaurer Kalk	3,69
Unterschwefligsaurer Kalk	4,12
Kalkhydrat	11,79
Zweifach-Schwefelcalcium	4,67
Schwefelcalcium	3,25
Schwefelnatrium	1,78
Wasser	3,45
	100,31.

Der Sodarückstand bietet demnach ein weites Feld zu interessanten Untersuchungen, die allerdings mit grosser Sorgfalt ausgeführt werden müssen.

Um mich nicht länger mit Betrachtung dieser Substanz aufzuhalten, gehe ich zu dem übrigbleibenden Theil der Sodafabrication, nämlich zur Bereitung der calcinirten Soda, der die löslichen Substanzen der rohen Soda enthaltenden Flüssigkeit über.

Diese Flüssigkeit enthält kohlensaures Natron, Aetznatron, Schwefelnatrium, schwefelsaures Natron, Chlornatrium und eine geringe Menge Natronaluminat; der grösste Theil des letzteren

wird durch die Einwirkung der Kohlensäure der atmosphärischen Luft zersetzt, es bildet sich kohlensaures Natron, während Thonerde niedergeschlagen wird. Die Auflösung wird in einer eisernen Pfanne fast bis zur Trockne verdampft.

Analyse der calcinirten Soda (Soda ash).

Die Analyse dieses und des folgenden Salzes wurde auf folgende Weise angestellt:

1. Kohlensaures Natron. Die Menge desselben wurde durch die Gewichtsmenge der Kohlensäure ermittelt, welche durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure oder von Schwefelsäure aus dem Salze entwich.

2. Schwefelnatrium. Die Menge des Schwefels wurde festgestellt, indem das durch Chlorwasserstoffsäure aus dem Salz entwickelte Gas durch eine Auflösung von arseniger Säure in Aetzkali geleitet wurde. Das entstandene Schwefelarsenik wurde durch Neutralisiren des Kalis mit Salpetersäure gefällt, auf einem Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen. Aus dem Gewicht desselben wurde die Menge des Schwefelnatriums berechnet.

3. Natronhydrat. Zur Ermittelung der Menge desselben wurde eine gewisse Menge der Substanz stark mit kohlensaurem Natron erhitzt, um das Hydrat und Schwefelmetall in kohlensaure Salze umzuwandeln. Da die Menge der Kohlensäure vorher bestimmt worden war, so gab die Differenz beider Versuche, die Menge der Kohlensäure, die dem in der Probe als Hydrat und Schwefelmetall enthaltenen Natron aequivalent ist. Nach Abzug des mit Schwefel verbundenen Natriums giebt der Rückstand die Hydratprocente.

4. Schwefelsaures Natron. Eine gewisse Menge des Salzes wurde in Wasser gelöst. Salpetersäure zur Austreibung der Kohlensäure hinzugesetzt und die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

5. Schwefligsaures Natron. Das Salz wurde mit starker Salpetersäure zur Oxydation sämmtlichen Schwefels des schwefligsauren Natrons und Schwefelnatriums gekocht. Nach Zusatz von Wasser wurde die Schwefelsäure durch ein Barytsalz gefällt. Von der Quantität des auf diese Weise erhaltenen schwefelsauren Baryts wurde die bei dem vorigen Versuche gefundene abgezogen, der Rückstand gab die dem unterschwefligsauren Natron und

Schwefelnatrium aequivalente Menge von schwefelsaurem Baryt. Da die Schwefelnatriumprocente bekannt waren, so erhielt man leicht die Menge des schwefligsauren Natrons.

6. Chlornatrium. Nach Austreibung der Kohlensäure durch Salpetersäure wurde das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd gefällt.

7. Natronaluminat und unlösliche Substanz. Eine Lösung des Salzes wurde mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und die unlösliche, hauptsächlich aus Sand bestehende Substanz abfiltrirt. Aus der filtrirten Lösung wurde die Thonerde durch Aetzammoniak gefällt.

Das durch Abdampfen der Flüssigkeit aus den Pfannen erhaltene und bei 100° getrocknete Salz gab bei der Analyse:

	I.	II.
Kohlensaures Natron	68,907	65,513
Natronhydrat	14,433	16,072
Schwefelsaures Natron	7,018	7,812
Schwefligsaures Natron	2,231	2,134
Unterschwefligsaures Natron	Spur	Spur
Schwefelnatrium	1,314	1,542
Chlornatrium	3,972	3,862
Natronaluminat	1,016	1,232
Kieselsaures Natron	1,030	0,800
Unlösliche Substanz	0,814	0,974
	100,735	99,941.

Dieses Salz wird dann in einem Flammenofen stark erhitzt; durch diesen Process wird das Schwefelnatrium in schwefelsaures Natron und ein Theil des Hydrats in kohlensaures Salz umgewandelt. Das Salz ist, so wie es aus dem Ofen kommt, zum Verkaufe fertig. In Newcastle und einigen anderen Orten wird es aufgelöst, und nachher mit Kohlensäure behandelt; das so dargestellte Salz enthält wenig Aetznatron.

Diese Soda enthält ungefähr 48—53 p. C. verwerthbares Alkali, d. h. mit Kohlensäure und Wasser verbundenes Natron, es gab bei der Analyse:

	I.	II.	Analyse einer deutschen Sorte von Unger.
Kohlensaures Natron	71,614	70,461	62,13
Natronhydrat	11,231	13,132	17,20
Schwefelsaures Natron	10,202	9,149	8,66
Chlornatrium	3,051	4,279	3,41
Schwefligsaures Natron	1,117	1,136	0,35
Natronaluminat	0,923	0,734	1,11
Kieselsaures Natron	1,042	0,986	2,56
Sand	0,316	0,464	0,62
Wasser	—	—	3,96
	99,496	100,341	100,00.

IV. Bildung und Analyse des kohlensauren Natrons.

Den letzten Abschnitt des Sodafabricationsprocesses bildet die Fabrication des kohlensauren Natrons.

Die Sodaklumpen werden mit Wasser auf dieselbe Weise, wie bei der Bereitung der calcinirten Soda angegeben wurde, ausgezogen. Die Flüssigkeit wird in einer Pfanne bis fast zur Trockne verdampft, die Masse dann aus der Pfanne entfernt.

Das Schwefelnatrium und das Aetznatron sind zerfliesslich, und tropfen in diesem Zustande aus dem Salze.

Dieses Salz gab, nachdem es bei 100° getrocknet worden war, bei der Analyse folgende Resultate:

	I.	II.
Kohlensaures Natron	79,641	80,918
Natronhydrat	2,712	3,924
Schwefelsaures Natron	8,641	7,431
Schwefligsaures Natron	1,238	1,110
Schwefelnatrium	Spur	0,230
Unterschwefligs. Natron	Spur	Spur
Chlornatrium	4,128	3,142
Natronaluminat	1,176	1,014
Kieselsaures Natron	1,234	1,317
Unlösliche Substanz	0,972	0,768
	99,742	99,854.

Dieses Salz wurde darauf in einem Flammenofen der Einwirkung der Kohlensäure ausgesetzt, es wurden dadurch die letzten Spuren von Schwefel oxydirt und fast sämmtliches Hydrat in kohlensaures Salz verwandelt:

	I.	II.
Kohlensaures Natron	84,002	83,761
Natronhydrat	1,060	0,734
Schwefelsaures Natron	8,560	9,495
Schwefligsaures Natron	Spur	0,386
Chlornatrium	3,222	3,287
Thonsaures Natron	1,013	0,620
Kieselsaures Natron	0,984	0,780
Unlösliche Substanz	0,716	0,846
	99,557	99,909.

Eine bessere Sorte calcinirte Soda wird häufig durch Auflösen dieses Salzes in Wasser, Abdampfen der Lösung bis zur Trockne und Behandeln des Rückstandes mit Kohlensäure dargestellt. Sie enthält etwas Aetznatron und im Durchschnitt ungefähr 50 p. C. Alkali.

Diese Sorte gab bei der Analyse:

	I.	II.
Kohlensaures Natron	84,314	84,721
Aetznatronhydrat	Spur	0,280
Schwefelsaures Natron	10,260	9,764
Schwefligsaures Natron	Spur	—
Chlornatrium	3,480	3,140
Thonsaures Natron	0,632	0,716
Kieselsaures Natron	0,414	0,318
Unlösliche Substanz	0,250	0,498
	99,350	99,437.

Aus letzterem Salze wird das krystallisirte kohlensaure Natron dargestellt. Die calcinirte Soda wird in siedendem Wasser gelöst, bis die Auflösung ein spec. Gewicht von 1,250 zeigt; die Lösung wird dann in Cisternen gelassen, und mit so viel kaltem Wasser gemischt, dass die Flüssigkeit ein spec. Gewicht von 1,21 zeigt. Bei dieser Gelegenheit setzt sich eine gewisse Menge der erdigen Substanz ab; man setzt dann etwas unterchlorigsauren Kalk hinzu, wodurch sich noch eine grössere Menge absetzt. Nach völligem Absetzen wird die klare Lösung in eine Pfanne gebracht, und bis zu einer Dichtigkeit von 1,27 abgedampft. Aus der Pfanne wird sie wieder in eine Cisterne gelassen, und aus letzterer in die Krystallisirgefässe gebracht. Die mittlere Zeit zum Krystallisiren ist ungefähr acht Tage; die Jahreszeit und die Atmosphäre sind aber hierbei von grossem Einflusse. Die Krystallisation wird durch Einhängen von 2—3 Zoll breiten Holzstäben in die Flüssigkeit sehr befördert.

Das auf diese Weise erhaltene krystallisirte kohlensaure Natron gab bei der Analyse:

	I.	II.
Kohlensaures Natron	36,476	36,931
Schwefelsaures Natron	0,943	0,542
Chlornatrium	0,424	0,314
Wasser	62,157	62,213
	100,00	100,00.

Es enthält zehn Atome Wasser, und wird durch die Formel $NaO, CO_2 + 10Aq$ ausgedrückt, die berechnete procentische Zusammensetzung des Salzes ist:

Kohlensaures Natron	37,500
Wasser	62,500
	100,000.

Treibt man das Wasser durch Erhitzen aus, so erhält man ein sehr reines, kohlensaures Natron, das in den Glasfabriken gebraucht wird.

Es hat die Zusammensetzung:

Kohlensaures Natron	98,120	97,984
Schwefelsaures Natron	1,076	1,124
Chlornatrium	0,742	0,563
	99,938	99,671.

	Salz.	Schwefels. Natron.	Hohe Soda.	Rückstand.	Calcinirte Soda v. d. Kohlung.	Calcinirte Soda.	Kohlens. Natron v. d. Kohlung.	Kohlens. Natron.	Feine calcinirte Soda.	Kohlens. Natron (theoret.)	Krystallis. kohlens. Natron.	Calcin. kohlensaures Natron.
Chlornatrium	931,615	10,956	1,913	—	3,917	3,665	3,635	3,254	3,310	—	0,369	0,652
Chlorkalium	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Chlormagnesium	1,066	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwefelsaurer Kalk	10,098	9,731	—	4,281	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwefels. Talkerde	1,348	2,893	—	24,220	—	—	—	—	—	—	62,135	—
Kohlensaurer Kalk	1,500	—	0,700	2,100	—	—	—	—	—	—	0,742	1,100
Wasser	54,373	962,170	1,160	—	7,415	9,676	8,036	9,027	10,012	62,500	—	—
Schwefelsaures Natron	—	—	—	—	2,182	1,126	1,174	0,386	—	—	—	—
Schwefligs. Natron.	—	2,300	—	5,716	—	—	—	—	—	—	—	—
Eisenoxyd	—	8,850	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Freie Säure	—	3,160	—	5,746	—	—	—	—	—	—	—	—
Sand	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kohlensaures Natron	—	—	35,640	1,309	67,210	71,037	80,279	83,881	84,517	36,703	37,500	98,052
Aetznatron	—	—	0,609	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Aetzkalk	—	—	6,301	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Natronhydrat	—	—	—	—	15,252	12,181	3,318	0,807	0,280	—	—	—
Natronaluminat	—	—	2,250	—	1,124	0,828	1,095	0,816	0,674	—	—	—
Schwefelnatrium	—	—	1,130	—	1,428	—	0,230	—	—	—	—	—
Unterschwefligs. Natron	—	—	—	—	Spur	—	—	—	—	—	—	—
Kieselsaures Natron	—	—	—	—	0,915	1,014	1,275	0,882	0,336	—	—	—
Ultramarin	—	—	0,295	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3CaS, CaO	—	—	29,172	20,363	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwefeleisen	—	—	4,917	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kieselsaure Talkerde	—	—	3,744	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kohle	—	—	7,998	12,709	—	—	—	—	—	—	—	—
Unterschwefligs. Kalk	—	—	—	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—
Kalkhydrat	—	—	—	5,583	—	—	—	—	—	—	—	—
Zweifach-Schwefelcalc.	—	—	—	3,583	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwefelcalcium	—	—	—	8,527	—	—	—	—	—	—	—	—
Unlösliche Substanz	—	—	—	—	0,894	0,390	0,870	0,781	0,374	—	—	—

LV.

Ueber eine arithmetische Controle von Analysen und daraus abgeleiteten Formeln.

Von

Paul Einbrodt.

(Aus d. Bull. der Naturforsch. Gesellsch. in Moskau, Bd. 21. 1848.)

1. Wollte man die Genauigkeit einer Analyse schätzen, oder im umgekehrten Falle den Grad von Zuverlässigkeit, mit welchem eine Formel aus Analysen war abgeleitet worden, so war bis jetzt nur *ein* Verfahren dafür üblich: man verglich die gefundene Zusammensetzung für 100 Theile mit der nach der Formel berechneten. Indessen führt eine solche Controle, ohne weiteres Eingehen in die näheren Umstände keineswegs zu einer sichern und genauen Schätzung. Ja ich möchte behaupten, dass sie zuweilen Irrungen veranlasst hat, indem sie die Differenzen zwischen der gefundenen und der berechneten Menge der einzelnen Bestandtheile durchaus nicht in ihrer wahren Bedeutung zeigte. Diese Unzulänglichkeit der gebräuchlichen Controle wird durch zwei Umstände bedingt.

2. Hauptsächlich wird sie veranlasst durch die so sehr verschiedenen Grössen für das Atomgewicht der einzelnen Elemente. Es ist klar, dass für zwei Elemente von ungleichem Atomgewichte, eine und dieselbe Differenz zwischen ihrer gefundenen und ihrer berechneten Menge auf Fehler in der Analyse weist, oder Irrungen in der abzuleitenden Formel veranlassen kann, die unmöglich gleich wichtig sein können. Für jedes ge-Element ist der Einfluss dieser Differenzen seinem Atomgewicht umgekehrt proportional. Ein Fehler um dieselbe absolute Grösse, z. B. um $\frac{1}{4}$ Procent der analysirten Substanz bei der Bestimmung ihres Wasserstoff- und ihres Silbergehalts, würde beim Wasserstoff einen um 108 mal grösseren schädlichen Einfluss auf die Bestimmung der Zahl seiner Atome ausüben, als beim Silber.

3. Eben so einleuchtend wird es sein, dass die Fehler in der Gehaltsbestimmung irgend eines Elements die abzuleitende

Formel um so weniger fälschen wird, je grösser die Zahl der Atome, mit welcher dasselbe im Verhältnisse zu den übrigen Elementen auftritt. Ein Bestimmungsfehler könnte enorm sein, bezöge er sich auf nur ein Atom eines Bestandtheils, z. B. auf das Radical der Base in einem Salze mit einer organischen Säure; vertheilt auf mehrere Atome von Kohlenstoff, z. B. in der Säure eines solchen Salzes, wird ein gleich grosser Fehler in der Bestimmung um so weniger schaden, je grösser die Zahl der Kohlenstoffatome ist.

Es erfordert daher die gewöhnliche Controle eine weitere vergleichende Berechnung nach zweierlei umgekehrten Proportionen, und es möchte nur selten gelingen, durch Kopfrechnen die richtigen Resultate zu erhalten.

In vielen Fällen ist daher das vergleichende Bild von dem Grade des Uebereinstimmens zwischen Analyse und Formel nur unvollkommen; es fehlt diesem Bilde leichte Anschaulichkeit sowohl, als auch naturgetreue Darstellung,

4. Der Wasserstoff, der von allen einfachen Körpern das kleinste Atomgewicht besitzt, kommt in organischen Verbindungen fast immer vor, aber oft in so geringer Menge, dass seine genaue Bestimmung dadurch sehr erschwert wird, besonders wo die Substanz nicht scharf getrocknet werden kann. Andererseits ist die Verschiedenheit in der relativen Anzahl der Atome einzelner Elemente in den Formeln organischer Substanzen meistens bedeutender, als bei den unorganischen. Es folgt daher aus dem oben gesagten (2 u. 3), dass es besonders für die organische Chemie wünschenswerth sei, eine arithmetische Controle einzuführen, welche für den Grad des Uebereinstimmens zwischen Formel und Analyse *direct* ein wahres und zugleich anschauliches Bild abwerfe.

5. Ein höchst einfaches und wenig zeitraubendes Mitttel dazu liegt an der Hand. Ist nämlich die Formel gegeben, oder hat man sie aus der Analyse abgeleitet, so hat man *den gefundenen Gehalt an jedem einzelnen Bestandtheile zu dividiren durch das Product der Zahl seiner Atome mit seinem Atomgewichte.*

Waren beides, Formel und Analyse, vollkommen richtig, so werden alle Quotienten dieselbe Zahl geben. Einen solchen *nach der Formel berechneten Quotienten für alle Bestand-*

theile wollen wir den normalen nennen. Für ein Gewicht der zusammengesetzten Substanz, das ihrem Atomgewichte gleich ist, wird der Normal-Quotient natürlich jedesmal = 1 sein.

Jeder Fehler, bei richtiger Formel in der Gehaltsbestimmung, oder in der abgeleiteten Formel bei richtiger Analyse, *muss sich hier kund geben durch Differenzen der erhaltenen Quotienten sowohl unter einander, als mit dem Normal-Quotienten*, und zwar in Werthen, welche ohne Fehler direct vergleichbar sind.

In den folgenden Beispielen sind die Normal-Quotienten nicht für das Atomgewicht, sondern für 100 Theile berechnet, wo dann für jede Substanz eine andere Zahl erhalten wird. In einem solchen Falle muss man ferner, um die Differenzen nach verschiedenen Formeln unter einander direct vergleichbar zu machen, noch eine Rechnung vornehmen, indem man den Normal-Quotienten einer jeden Formel = 100 setzt, und die nach der Analyse berechneten Quotienten auf diese Zahl bezieht, wie im Beispiel geschehen.

Was nun die definitive Schätzung der Genauigkeit, nach den Differenzen der Quotienten betrifft, so ist Folgendes zu beobachten.

Da Wägungsfehler bei der Bestimmung eines jeden Elementes eintreten können, so darf man für die Quotienten der Elemente mit kleinerem Atomgewichte grössere Differenzen gestatten. Bei Elementen deren Atomgewicht beträchtlich und deren Bestimmungsweise sehr genau ist, sind dagegen nur geringe Abweichungen vom Normal-Quotienten zulässig, falls eine Analyse für genau gelten soll.

Die vorgeschlagene Controlirungs-Methode wollen wir der Kürze wegen Quotienten-Controle nennen.

6. Ein Paar Beispiele aus den Arbeiten der bestehenden Analytiker werden genügen, um meine Behauptungen zu rechtfertigen, dass die gewöhnliche Controle irre führen kann, und dass die Quotienten-Controle ein mehr anschauliches, vergleichendes Bild der voraus gesetzten und der gefundenen Zusammensetzung liefert. Es versteht sich übrigens von selbst, dass keine arithmetische Controle eine Prüfung der erhaltenen Resultate nach anderen Beziehungen überflüssig machen kann.

7. Die Formel, welche Dumas für die Chloressigsäure gab, scheint nach der Analyse des Silbersalzes und der Aetherverbindungen unzweifelhaft richtig zu sein, was übrigens noch nicht den Schluss des berühmten Chemikers rechtfertigt, als bilde sich diese Säure direct aus Essigsäure durch Substitution von Chlor gegen Wasserstoff.

In folgender Tabelle ist die procentische Zusammensetzung der wässrigen Chloressigsäure angegeben:

1) wie sie Dumas gefunden,
2) nach der falschen Formel $= C_3C_2O_2, HO$.
3) nach der Formel von Dumas $= C_4Cl_3O_3, HO$.

Cl wird überall $= 36$ (450, wenn $O = 100$) angenommen.

	Gefunden.	2.	3.*)
C	15,236	15,65	14,54
H	0,884	0,87	0,61
Cl	64,291	62,61	65,45
O	19,589	20,87	19,39
	100.	100.	100.

Wer würde es wohl über sich nehmen, aus der Vergleichung der Spalte 1 mit den beiden folgenden zu entscheiden, wo die Uebereinstimmung grösser ist? Und dennoch sagt Dumas,

---

*) Die Zahlen in Spalte 1 u 2 sind in etwas von denen verschieden, welche Dumas in seiner Abhandlung angiebt, zum Theil, weil für Chlor ein höheres Atomgewicht angenommen wurde, zum Theil, weil ich die Analysen I. und II. nicht benutzte, da nach den Worten des Verfassers die für die Analysen III. und IV. benutzte Substanz reiner gewesen zu sein scheint, wie denn auch ihre Resultate besser übereinstimmen. Hier folgen die Data:

				CO_2	p. C. C
C.	I.	0,282	gaben	0,154	= 14,89
	II.	0,875	„	0,494	— 15,26
	III.	0,632	„	0,353	= 15,232
	IV.	0,739	„	0,413	= 15,241
		Mittel aus III und IV			= 15,236
				HO	p. C. H.
H.	I.	0,282	gaben	0,021	= 0,827
	II.	0,875	„	0,059	= 0,749
	III.	0,632	„	0,051	= 0,896
	IV.	0,739	„	0,058	= 0,872
		Mittel aus III und IV			= 0,884
				AgCl	p. C. Cl.
Cl.	II.	0,312	gaben	0,796	= 63,78
	IV.	0,733	„	1,885	= 64,291

Letztere Zahl allein benutzt.

man könne aus vorstehenden Analysen keine andere Formel, als die von ihm angenommene, ableiten.

Bei einigen Elementen kann zwar ein positiver oder ein negativer Fehler in der Bestimmung mit einiger Wahrscheinlichkeit vermuthet werden, so z. B. aus bekannten Gründen ein positiver beim Wasserstoff, ein negativer nach der Meinung von Dumas beim Kohlenstoff. Diese Vermuthungen berechtigen freilich zu keinerlei Schlusse.

Wie man dagegen zwischen einem Ausfalle von 6,724, oder einem Ueberschusse von 4,636 an Chlorsilber auf 100 Th. analysirter Substanz, wie in vorliegendem Beispiele, zu optiren, das kann allenfalls nur der Analytiker selbst mit einiger Wahrscheinlichkeit rathen.

8. Wir wollen nun sehen, ob die Quotienten-Controle uns sicherer leiten kann.

Die normalen Quotienten, bei 100 Th. Substanz, sind nach der falschen Formel = 0,869
nach der Formel von Dumas = 0,606.

Die gefundenen Mengen geben folgende Quotienten:

I. Nach der falschen Formel.

	Quotienten.	Differenzen.	Normal-Quotienten = 100.*)
C	0,846	−0,023	97,35
H	0,884	+0,015	101,72
Cl	0,893	+0,024	102,76
O?	0,815	−0,054	93,78

II. Nach der Formel von Dumas.

C	0,635	+0,029	104,78
H	0,884	+0,227	145,87
Cl	0,595	−0,011	98,23
O	0,612	+0,006	100,97

Betrachten wir die Differenzen nach beiden Formeln, so ergiebt sich:

1) Dass, vorausgesetzt die Formel von Dumas ist richtig, die Substanz unvollkommen getrocknet war; der Ausfall an Chlor wird durch den ungewöhnlich grossen Ueberschuss an Kohlenstoff nicht erklärt, da beide Bestimmungen ganz von einander unabhängig sind.

*) Spalte III. fällt mit Spalte 1 zusammen, wenn man den Normal-Quotienten = 1, also dem Atomgewichte der Substanz entsprechend, angenommen hatte.

2) Angenommen, die falsche Formel sei richtig, so würde die Bestimmung des Kohlenstoffs schon weniger ungenau, die Bestimmung des Wasserstoffs vollkommen befriedigend erscheinen, der Ausfall an Sauerstoff wäre durch den positiven Bestimmungsfehler am Chlor mehr als gedeckt.

Hätte man also bloss nach den vorstehenden Analysen zwischen den beiden Formeln zu optiren, so würde man unbedingt die falsche Formel vorziehen. Da aber die Differenz für Chlor, und auch für Kohlenstoff nach beiden Formeln die Grenzen unvermeidlicher Bestimmungsfehler überschreitet, so würde sich jedenfalls herausstellen, dass vorstehende Analysen den hohen Grad von Correctheit nicht besitzen, den wir gewohnt sind an den Arbeiten eines Dumas zu finden, und der zur Feststellung einer wichtigen Formel durchaus erforderlich ist*).

9. Wie oben bemerkt wurde, zeigt die gewöhnliche Controle die Mängel der Analyse weniger scharf an. Dies hat wahrscheinlich Dumas zu dem Schlusse verleitet, den wir hier mit seinen Worten wiedergeben wollen.

„Ich habe eine grosse Anzahl von Analysen der Chloressigsäure ausgeführt, welche *sehr correct* ausfielen, seitdem es mir gelang diese Substanz rein darzustellen. So lange meiner Säure Oxalsäure beigemischt war, blieb der Kohlenstoffgehalt unverändert *(le carbone n'en était pas changé)*, was mich lange über die wahre Zusammensetzung der untersuchten Säure täuschte."

Diesem Urtheile von Dumas konnten wir nicht beistimmen; durch die hinzugefügte Bemerkung hat er es noch mehr entkräftet. Wird nämlich die Oxalsäure jedesmal in demselben Verhältniss beigemischt, so mussten alle Bestandtheile, nicht der Kohlenstoff allein unverändert bleiben. Variirte dagegen, wie auch wahrscheinlicher, die Menge der Oxalsäure, so musste sich der Kohlenstoff bei jeder Analyse ändern, indem Oxalsäure 12 Theile Kohlenstoff auf 45, Chloressigsäure 12 auf 82,5 enthält.

10. Wenden wir uns nun zu einem andern Beispiele. Ich halte die Mekonsäure, nach Löwig, für eine einbasische Säure, bestehend aus C_7HO_6.

---

*) Nimmt man Cl = 35,464 (= 443,3 wenn O = 100) an, so stellen sich die Resultate noch um vieles günstiger für die falsche Formel.

Ihr weisses Silbersalz ist das neutrale und folglich
$= C_7HO_6, AgO$. Ein Doppelatom
desselben wäre $= C_{14}H_2O_{12}, 2AgO$.

Das gelbe Salz halte ich, aus gleich zu entwickelndem Grunde, für $\frac{2}{3}$-saures oder sesquibasisches

$$= 2(C_7HO_6) + 3AgO.$$

Bekanntlich hat Liebig vorgeschlagen, die Mekonsäure als eine dreibasische Säure anzusehen, die im wasserfreien Zustande die Formel

$$C_{14}HO_{11} \text{ hat.}$$

Das weisse Salz wird zu

$$C_{14}HO_{11}\begin{cases}HO \\ 2AgO\end{cases}$$

Das gelbe zu $C_{14}HO_{11} + 3AgO$.

Der Unterschied liegt in Folgendem:

1) Bei dem weissen Salze subtrahirt Liebig von einem Doppelatom unserer wasserfreien Säure zu *einem* Atome Wasserstoff und Sauerstoff, um sie als 1 Atom basischen Wassers dem Silberoxyde beizufügen. Diese Ansicht ist wenig wahrscheinlich, indem Silbersalze in der Regel wasserfrei sind; indessen kann hier die Analyse, bei gleicher Anzahl der elementarischen Atome in beiden Formeln, die Frage, wer Recht habe, nicht entscheiden. Dasselbe gilt für die krystallisirte, wasserhaltende Säure

$$C_{14}HO_{11} + 3HO = 2\,(C_7HO_6 + HO).$$

2) Anders ist es bei dem gelben Salze. Nach meiner Formel enthält es, im Vergleiche zu der Formel von Liebig, zu einem Atome mehr an Wasserstoff und Sauerstoff; hier ist die Analyse entscheidend.

11. Liebig fand in 100 Theilen des gelben Salzes.

80,8
81,9 } im Mittel 81,6 AgCl = 65,73 AgO *)
82,1

57,719
58,052 } im Mittel 57,8855 CO_2 = 15,787 C,

2,401
2,013 } im Mittel 2,207 HO = 0,2452 H.

*) Ag = 108 (= 1350, wenn O = 100.)

	Gefunden.	Meine Formel.	Liebigs Formel.
C	15,787	15,850	16,123
O	0,245	0,377	0,192
H	18,238	18,113	16,891
AgO	65,730	65,660	66,794
	100	100	100

Die normalen Quotienten sind für 100 Theile, nach meiner Formel 0,1887.

Nach der Formel Liebigs 0,1919.

Die Quotienten der erhaltenen Procente geben, im Vergleiche zu den = 100 angenommenen Normal-Quotienten, folgende Zahlen:

	Meine Formel.	Liebig's Formel.
C	99,57	97,91
H	64,44	127,77
O	100,63	107,97
AgO	100,05	98,39.

Lässt man den Verlust eines Drittheils des Wasserstoffs unberücksichtigt, dessen Gehalt in diesem Salze so sehr klein ist, so findet sich hier das schönste Uebereinstimmen der analytischen Resultate mit der von mir vorgeschlagenen Formel.

In der That hat Liebig durch seine Analysen nachgewiesen dass die Mekonsäure, seiner Ansicht entgegen, im gelben Salze nicht 11, sondern 12 Atome Sauerstoff enthält; geht man bei der Berechnung von Silberoxyd aus, so erhält man 12,07 O, geht man vom Kohlenstoff aus, so erhält man 12,13 Atome Sauerstoff. Die Analysen Liebig's vindiciren also für das gelbe Silbersalz die Formel $2\dot{M}e + 3AgO$, und für die neutralen mekonsauren Salze die Formel:

$$C_7HO_6, RO.$$

Die Analogie mit dem problematischen, an der Citronensäure beobachteten Factum fällt also hiermit weg, und zugleich wird das gekünstelte Schema für die Bildung des gelben mekonsauren Silberoxyds, welches wir in Löwig's Chemie finden, unnütz.

12. Mit der Aufstellung der Atomtheorie rückte die Chemie in die Reihe der genauen Wissenschaften ein. Damit man sie aber nicht mit Recht zeihe, dass sie ihre Stellung auf eine wenig würdige Weise behaupte, müssen die Zahlenresultate der leitenden Arbeiten einer strengeren Prüfung unterworfen werden, als diess bisher geschehen.

Dergleichen Controlirungen werden selten unternommen;

nur zu oft werden theoretische Speculationen auf Arbeiten begründet, deren numerische Zuverlässigkeit von Niemandem geprüft wurde. Und doch möchten in keiner andern Wissenschaft Neuerungen in der Theorie so lockend sein, wie in der Chemie. Es wird daher zur Pflicht, die wichtigeren Arbeiten zu wiederholen, und ihre Resultate auch nach anderen Methoden zu prüfen; aber selbst dies löbliche Bestreben hat man sich nicht gescheut, lächerlich zu machen.

Sollte die Quotienten-Controle allgemein Eingang finden, so steht zu hoffen, dass man der Mühe, fremde Arbeiten zu controliren, zum grossen Theil überhoben sein wird, und zugleich nicht so oft Gefahr laufen wird, bei dem willigsten Anerkennen fremden Verdienstes um die Wissenschaft, in den Verdacht gehässiger Absichten zu kommen.

LVI.

Ueber die Zusammensetzung der Luft in eingeschlossenen Räumen, in denen zum Theil Menschen, zum Theil Pferde geathmet haben, und über die Ventilation derselben.

Von

J. L. Lassaigne.

(Journ. de Chim. méd. T. II. 477. 751. T. V. 13.)

Die Veränderungen, welche die Luft während der Respiration erleidet, haben seit langer Zeit eine Anzahl von hygienischen Vorschriften veranlasst, welche beobachtet werden müssen, namentlich wenn eine grosse Menge von Menschen in geschlossenen Räumen athmen. Diese Vorschriften haben die Construction neuer Apparate hervorgerufen, um die Gebäude zu heizen und zu ventiliren, die unter der Voraussetzung hergestellt werden, dass die verdorbene Luft die unteren Räume einnimmt, und fortwährend durch die von Aussen einströmende erneut wird.

Diese Meinung ist jedoch nicht durch Versuche geprüft;

	Gefunden.	Meine Formel.	Liebigs Fo
C	[illegible]	[illegible]	16,123
H	[illegible]	[illegible]	0,192
H	[illegible]	[illegible]	16,891
AgO	[illegible]	[illegible]	66,794
	100	100	100

Die normalen Quotienten sind für 100 Theile, [illegible] Formel 0,1867.

Nach der Formel Liebigs 0,1919.

Die Quotienten der erhaltenen Procente geben, in [illegible] zu den = 100 angenommenen Normal-Quotienten [illegible] Zahlen:

	Meine Formel.	Liebig's Formel.
C	[illegible]	97,91
H	[illegible]	127,77
O	[illegible]	107,97
AgO	[illegible]	98,39.

Lässt man den Verlust eines Drittheils des Wasse[illegible] berücksichtigt, dessen Gehalt in diesem Salze so seh[illegible] so findet sich hier das schönste Uebereinstimmen der a[illegible] Resultate mit der von mir vorgeschlagenen Formel.

In der That hat Liebig durch seine Analysen nach[illegible] dass die Mekonsäure, seiner Ansicht entgegen, im gelb[illegible] nicht 11, sondern 12 Atome Sauerstoff enthält; geht [illegible] der Berechnung von Silberoxyd aus, so erhält man 12,07 [illegible] man vom Kohlenstoff aus, so erhält man 12,13 Atome S[illegible] Die Analysen Liebig's vindiciren also für das gelbe S[illegible] die Formel $2\bar{M}e + 3AgO$, und für die neutralen mekon[illegible] Salze die Formel:

$$C_7HO_6, RO.$$

Die Analogie mit dem problematischen, an der [illegible] beobachteten Factum fällt also hiermit weg, und [illegible] das gekünstelte Schema für die [illegible] Silberoxyds, welches wir in [illegible] des gelben [illegible]

12. Mit der Auf[illegible] mie in die Reihe d[illegible] sie aber nicht m[illegible] wenig würdig[illegible] leitenden Ar[illegible] als diess bi[illegible]

Dergl[illegible]

dennoch ist sie von fast Allen angenommen, welche Heiz- und Ventilations-Apparate construirt haben. Dieselbe steht jedoch im Widerspruch mit dem physikalischen Gesetze über die Mischung der elastischen Flüssigkeiten unter einander und mit den Dämpfen, nach welchem die Gase, welche ohne chemische Wirkung auf einander sind, sich gleichmässig in einem abgeschlossenen Raume verbreiten, unabhängig von ihrer Dichtigkeit. Es ist bekannt, dass dieses Fundamentalgesetz zu Anfang dieses Jahrhunderts von Berthollet aufgestellt, und später durch Gay-Lussac bestätigt worden ist.

Im Jahre 1842 veröffentlichte Felix Leblanc eine interessante Arbeit: *Untersuchungen über die Zusammensetzung der eingeschlossenen Luft,* in der er zeigte, dass die Luft, die in dem Saal der komischen Oper zu Ende der Vorstellung gesammelt war, bei welcher etwa 1000 Zuschauer sich befanden, in den oberen Parthieen in 10,000 Theilen 43, und in den untern nur 23 Theile Kohlensäure enthielt. Diese Untersuchung (*Annales de Chimie et de Physique. T. V, 223. Trois. Ser.;* im Auszuge: dieses Journal Bd. XXVII, S. 215), beweist, dass die verdorbene Luft sich keineswegs auf die tieferen Regionen beschränkt, wie man sonst gewöhnlich annahm*).

Obwohl diese Thatsache nicht streng die Verhältnisse darstellt, welche sich in einem geräumigern Salon finden, welcher ventilirt ist, und nur durch die Respiration, nicht aber auch durch die Verbrennung von Lichtern mit Kohlensäure gefüllt wird, so musste sie doch hier angeführt werden, um eine Meinung zu widerlegen, welche bei einer Menge von Fragen der öffentlichen Gesundheitspflege von Wichtigkeit ist.

Bei Gelegenheit der Einrichtung eines öffentlichen Amphitheaters war ich vor Kurzem beauftragt, meine Meinung über eine Methode der Heizung und Ventilation desselben abzugeben,

*) Mit dieser Beobachtung stimmt eine Untersuchung von Loppens, der die Luft im Schauspielhause zu Gent analysirte, und fand, dass die Luft in den oberen Regionen an Kohlensäure zunahm, unabhängig von der Temperatur, und wahrscheinlich auch von der Zahl der Zuschauer, wenigstens war bei dem am meisten gefüllten Hause die Kohlensäure-Menge am geringsten. Er fand im Parterre zwischen 2,67 und 4,36 auf 10,000 (soll wohl heissen 1000?) Vol. Luft, und in der *Höhe* 4,39 bis 5,36 Vol. *L'Institut. 1845, p. 26.* D. Red.

und war erstaunt in den Schriften, welche über diesen Gegenstand erschienen waren, zu finden, dass vorzugsweise die unteren und kälteren Schichten im Zimmer es seien, in denen sich die durch die Respiration gesammelte Kohlensäure anhäufe, wie auch die übrigen miasmatischen Substanzen.“ Um diesen Ausspruch zu prüfen, wurden folgende Versuche angestellt, und zwar in einem kleinen Amphitheater, von 280 Cubikmeter Inhalt, in welchem die Luft während der Dauer einer Vorlesung von $1\frac{1}{2}$ Stunde nicht erneuert wurde. Es befanden sich in dem Raume keine andern Quellen für die Kohlensäure-Bildung, als die Respiration von 55 Menschen, deren Volumen von dem Raum, in dem sie sich befanden, abgezogen wurde. Durch Eintauchen in eine Badewanne wurde das Volumen eines Mannes mittlerer Grösse zu 64,240 Liter oder 0,6424 Cub. Meter gefunden. Mit Bekleidung wird daher das Volumen eines Mannes etwa 0,6464 Cub. Meter betragen. Die 55 Personen nehmen daher einen Raum ein von 3520 Liter, so dass an Luft in dem Raume enthalten waren 276480 Liter. Auf jeden Anwesenden kommen also 5026,1 Liter Luft für die Zeit von $1\frac{1}{2}$ Stunde.

Nach der Vorlesung wurden zwei Flaschen, die Quecksilber enthielten, mit der Luft, theils vom Boden des Zimmers, theils vom Plafond gefüllt.

Die gewöhnlichen Oeffnungen des Amphitheaters wurden sorgfältig geschlossen gehalten, ebenso der Kamin durch eine Platte abgesperrt.

Die Analyse der Luft wurde über Quecksilber ausgeführt, indem die Kohlensäure durch concentrirte, reine Kalilösung, und der Sauerstoff durch Phosphor absorbirt wurde.

Bei 19° C. und 764^{mm} enthielten 100 Vol. der Luft:

Luft an dem Plafond 3,8 Met. über dem Boden	Sauerstoff	19,80
	Stickstoff	79,58
	Kohlensäure	0,62.
Luft, an dem Boden gesammelt	Sauerstoff	20,10
	Stickstoff	79,35
	Kohlensäure	0,55.

Die Menge der Kohlensäure ist also nicht sehr verschieden in den verschiedenen Höhen des Zimmers. Während die normale Menge der Kohlensäure etwa $\frac{5}{10000}$ beträgt, war sie durch die Respiration der 55 Personen auf das 11—12fache gewachsen, im Mittel auf $\frac{58}{10000}$.

Für den ganzen Raum des Amphitheaters beträgt daher die Menge der Kohlensäure 1603,78 Liter; die normale Menge der Kohlensäure der Luft betrug davon 183,2 Liter, so dass hinzugekommen waren 1465,6 Liter. Auf jede Person kommt demnach für eine Stunde 17,76 Liter. Das Volumen eines mittelgrossen Mannes ist 64 Liter; daher das der in einer Stunde von ihm ausgeathmeten Kohlensäure $\frac{18}{64} = 0{,}281$; oder etwas weniger als $\frac{1}{3}$ des Volumens der Person. Jene Kohlensäure-Menge wiegt 32,850 Grm.; worin sich 8,96 Grm. Kohlenstoff befinden. Diese Zahl stimmt sehr gut mit der von Dumas angegebenen Menge des in einer Stunde ausgeathmeten Kohlenstoffs. (*Statique chimique des êtres organisés.*)

Bei einem zweiten Versuche, der in ganz derselben Art angestellt wurde, bei dem indess das Autitorium nicht so sorgfältig verschlossen gehalten war, fand man an dem Fussboden $\frac{43}{10000}$ und an dem Plafond $\frac{49}{10000}$ Theile Kohlensäure in der Luft.

Aus den Versuchen ergiebt sich also: 1) dass die Kohlensäure sich nicht ausschliesslich in den unteren Theilen eines wohlverschlossenen Raumes ansammelt, in dem geathmet wird;

2) dass die Luft, nach den Gesetzen der Physik, in den verschiedenen Höhen eine ziemlich gleiche Quantität von Kohlensäure einschliesst;

3) dass in einem abgeschlossenen Raume die Kohlensäure-Menge in sehr geringer Menge mit der Höhe etwas steigt;

4) dass man bei der Ventilation die ganze Menge Luft erneuern muss, welche zur Respiration dienen soll;

5) dass die Beschwerde, welche man beim Athmen in den höhern Regionen von Schauspielhäusern u. s. w. empfindet, welche schlecht ventilirt sind, namentlich von der Verdünnung der Luft durch die Wärme herrührt. —

Ganz ähnliche Versuche wurden angestellt über die Zusammensetzung der Luft, welche in Ställen aufgesammelt wurde*). Die Versuche wurden in einem kleinen Stalle ausgeführt, in welchen zwei gesunde Pferde von mittlerer Grösse gebracht wurden. Der Stall war 78½ Cubikmeter gross, Thür und Fenster wurden während 45 Minuten auf das sorgfältigste ver-

*) Vergleiche Boussingaults Untersuchungen über diesen Gegenstand. Journ. Bd. XXIII, S. 344.

schlossen. Es wurde eine Flasche auf dem Boden des Stalls, eine zweite am Plafond, 3,43 Meter darüber, mit Luft gefüllt. Die Luft bestand aus:

	Luft am Plafond.	Luft am Boden.
Stickstoff	79,47	80,10
Sauerstoff	20,01	19,35
Kohlensäure	0,52	0,55.

Das Volumen eines jeden Pferdes betrug 666 Liter, daher waren in dem Stalle 77168 Liter Luft enthalten, welche vor dem Versuch 38,58 Liter Kohlensäure, und nach dem Versuch 401,27 Liter enthielten. Darnach hatte ein Pferd in einer Stunde 241,79 Liter Kohlensäure bei 29° C. und 765Mm oder 219,72 Liter bei 0° und 760Mm ausgeathmet.

Das Volumen der in einer Stunde ausgeathmeten Kohlensäure erreicht also 0,328 von dem Volumen des Pferdes. Die Menge der von dem Menschen ausgeathmeten Säure verhält sich also zu der von dem Pferde ausgeathmeten in einer Stunde wie 17,76 Liter : 219,72 oder von 1 : 12,3. Ein Mensch verbrennt in der Stunde 8,96 Grm. Kohlenstoff; ein Pferd 110,21 Grm.

Die Luft jener Ställe würde bereits nach 2 Stunden und 10 Minuten vollkommenen Abschlusses $1\frac{1}{2}\,\%$ Kohlensäure enthalten haben, wodurch eine Belästigung für die Respiration eingetreten sein würde.

Ein solcher vollkommener Verschluss kommt jedoch in der Praxis niemals vor, wie folgender Versuch beweist:

Ein Stall von 3,5 Meter Höhe, 7,3 Länge, 9,8 Breite, und nach Abzug von 8 Pferden 244,272 Liter Luft enthaltend, wurde auf gewöhnliche Weise verschlossen.

Die Luft wurde nach $1\frac{1}{2}$ Stunde analysirt, es wurden $\frac{32}{10000}$ Kohlensäure darin gefunden, statt $\frac{69}{10000}$, welche nach dem vorigen Versuche darin hätten enthalten sein müssen. Der Vortheil grösserer Ställe liegt, bei guter Ventilation durch eine Thüre und ein über jeder Krippe befindliches Fenster, namentlich in der geringeren, durch Strahlung und Exspiration erzeugten Wärme.

Aus den Untersuchungen ergiebt sich, 1) dass die Menge der Kohlensäure in einem Raume, in dem Pferde geathmet, in den verschiedenen Höhen, die gleiche ist;

2) dass in den unvollkommen verschlossenen Ställen ein Luftstrom von Unten nach Oben, der von Aussen eindringt

streicht, welcher hindert, dass die Quantität der Kohlensäure sich in bedeutendem Masse darin ansammelt;

3) dass ein Pferd, welches 31 Cubikmeter zur Respiration hat, innerhalb zweier Stunden vollkommenen Verschlusses keine Belästigungen durch die verdorbene Luft empfindet;

4) dass die gewöhnlichen Verschlüsse nicht im Stande sind, die Lufterneuerung zu verhindern. —

Bei der Untersuchung über die Kohlensäure-Menge, welche verschiedene Thiere ausathmeten, fand Lassaigne, dass innerhalb einer Stunde:

	Liter.				Grm.
Ein Rind	271,10	bei 0°	und	760Mm	536,770
Ein Widder von 8 Monaten	55,23	„	„	„	109,350
Eine Ziege von 8 Jahren	21,48	„	„	„	42,530
Eine Ziege von 5 Monaten	11,60	„	„	„	22,960
Ein Jagdhund	18,31	„	„	„	36,250.

Die grössern Thiere athmeten in wohlverschlossenen Ställen von 46 Cub. Meter Inhalt; die kleinern in hermetisch geschlossenen Kasten.

Danach athmeten aus:

	in 1 Stunde		in 24 Stunden		
Stier	146,510	Grm.	3516,240	Grm.	Kohlenstoff
Widder	29,830	„	715,910	„	„
Ziege	11,600	„	278,400	„	„
Zicklein	6,250	„	150,000	„	„
Hund	9,880	„	227,120	„	„

LVII.

Untersuchung des Imperatoriaöles.

Von

H. Hirzel.

(Aus den Mittheilungen der Zürcher naturforschenden Gesellschaft No. 27.)

Das Imperatoriaöl (*Oleum Imperatoriae*) wurde durch Destillation der gestossenen Meisterwurzeln (von *Imperatoria ostruthium*) mit Wasser erhalten; es scheidet sich dann auf der Oberfläche des Destillates eine nicht sehr beträchtliche Menge

nes flüchtigen Oeles aus; da dieses Oel auch in geringer Menge
Wasser löslich ist, so schüttelt man die wässerige Lösung mit
ether, welcher das Oel aufnimmmt; die ätherische Schichte wird
genommen und der Aether abdestillirt, wo das Oel dann zu-
ick bleibt.

Um nun dieses dunkelbraun gefärbte, rohe Oel zu reinigen,
ird es vorsichtig mit wenig Wasser destillirt, welche Operation
rch heftiges Aufstossen sehr erschwert wird; es ist jedoch nicht
öglich Alles überzudestilliren, sondern es bleibt immer eine
ckölige, theerige Masse zurück; das erhaltene Destillat wird
n vom Wasser getrennt, und durch Chlorcalcium entwässert.

Das reine Imperatoriaöl, wie man es auf diese Weise erhält,
t eine farblose, wasserhelle, leichtflüssige Flüssigkeit von aro-
atischem Geruch, und brennendem, erwärmendem Geschmack;
brennt leicht mit heller, russender Flamme; bei 170° fängt
an zu sieden, welcher Siedepunct bei längerem Erhitzen fort-
ährend steigt. Seine Zusammensetzung ist:

	I.	II.
Kohlenstoff	85,57	84,80
Wasserstoff	11,45	11,38
Sauerstoff	2,98	3,82.

Hieraus ergeben sich $C_{40}H_{33}O$; denn berechnet man aus
eser Formel wieder die procentische Zusammensetzung, so er-
lt man:

Kohlenstoff	85,41
Wasserstoff	11,74
Sauerstoff	2,85
	100,00

elche Werthe mit den durch die Analyse gefundenen überein-
immen.

Aus dem continuirlichen Steigen des Siedepunctes liess sich
hliessen, dass dieses Oel ein Gemenge verschiedener Oele sei,
nd daher wurde dasselbe einer fractionirten Destillation unter-
orfen.

Als erste Portion wurde diejenige Quantität abgenommen,
elche von 170– 180° überging; ihre Zusammensetzung war.

Kohlenstoff	85,05
Wasserstoff	11,50
Sauerstoff	3,45
	100,00

elche Zusammensetzung also mit der des Oeles übereinstimmt;

eben so zusammengesetzt war eine zweite Portion, welche bei 180—190° überging.

Eine dritte Portion, welche von 200—220° überdestillirte, zeigte folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
Kohlenstoff	81,43	81,74
Wasserstoff	11,32	11,27
Sauerstoff	7,25	6,99
	100,00	100,00.

Dieses Destillat unterscheidet sich von dem reinen Oele bedeutend: es besitzt einen unangenehmern, etwas brenzlichen Geruch, eine schwach gelbliche Farbe, und ist dickflüssiger als das Oel; aus den gefundenen Werthen ergeben sich für diese Verbindung:

$$C_{30}H_{26}O_2;$$

denn berechnen wir aus dieser Formel die procentische Zusammensetzung, so erhalten wir:

Kohlenstoff	81,08
Wasserstoff	11,71
Sauerstoff	7,21
	100,00

welche Werthe mit den gefundenen übereinstimmen.

Um nun über die Constitution des Oeles einigen Aufschluss zu erhalten, wurde dasselbe mit wasserfreier, wolliger Phosphorsäure gemengt und nachher destillirt.

Als Destillat wurde eine vollkommen wasserhelle, farblose, rosmarinähnlich riechende und aromatisch schmeckende Flüssigkeit erhalten, welche folgende Zusammensetzung zeigte:

Kohlenstoff	87,76
Wasserstoff	11,76
	99,52

diess entspricht der Formel:

$$C_{10}H_8 =$$

Kohlenstoff	88,23
Wasserstoff	11,77
	100,00.

Dieser Kohlenwasserstoff kann nun mit *Chlorwasserstoffsäure* eine Verbindung eingehen, welche man erhält, wenn man in das Oel so lange reines Chlorwasserstoffsäuregas hineinleitet, bis nichts mehr aufgenommen wird; man erhält dann eine rothgelb gefärbte Flüssigkeit; diese wird mit Wasser destillirt, das

Destillat vom Wasser getrennt und durch Chlorcalcium entwässert, auf welche Weise die reine Verbindung erhalten wird.

Sie stellt eine angenehm riechende, aromatisch schmeckende Flüssigkeit dar, welche folgende Zusammensetzung zeigt:

Kohlenstoff	74,98
Wasserstoff	10,86
Chlor	13,28
	99,12.

Hieraus ergiebt sich die empirische Formel:

$$C_{30}H_{25}Cl;$$

denn berechnet man daraus wieder die procentische Zusammensetzung, so erhält man:

Kohlenstoff	75,00
Wasserstoff	10,42
Chlor	14,58
	100,00.

Chlorgas wird von dem Oele unter starker Wärmeentwicklung und Ausscheidung von chlorwasserstoffsaurem Gase aufgenommen, und es bildet sich eine gelbe, dicke, ölige Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist, eigenthümlich riecht und beissend schmeckt; ähnlich verhält sich auch das Brom.

Vergleichen wir das Imperatoriaöl mit den übrigen ätherischen Oelen, so finden wir, dass es namentlich mit denjenigen isomeren ätherischen Oelen, deren Formel $= C_{10}H_8$ ist, viel Uebereinstimmendes hat, und es ist daher sehr wahrscheinlich, dass es mit jenen Oelen ebenfalls isomer ist; nehmen wir dieses an, so wäre die Chlorwasserstoffsäureverbindung =

$$3(C_{10}H_8) + HCl.$$

Diese Annahme wird noch bekräftigt, wenn wir sie auch auf das ätherische Oel selbst beziehen, denn aus den empirischen Formeln:

$$C_{40}H_{33}O \text{ und}$$
$$C_{30}H_{26}O_2$$

ergeben sich dann die rationellen Formeln:

$$4(C_{10}H_8) + HO \text{ und}$$
$$3(C_{10}H_8) + 2HO.$$

Allen diesen Verbindungen würde daher der gleiche Kohlenwasserstoff zu Grunde liegen, und das ursprüngliche Imperatoriaöl

wäre daher ein Gemenge verschiedener Hydrate ein und desselben Kohlenwasserstoffs = $(C_{10}H_8)$.

Leicht erklärt sich nun auch die Wirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf das Imperatoriaöl; diese entzieht nämlich dem Oele sein Hydratwasser und scheidet den reinen Kohlenwasserstoff aus, wie sich dieses auch durch das Experiment bestätigt hat.

Das Imperatoriaöl gehört also in die Reihe der Terebene, welche sich durch eine verschiedene Sättigungscapacität unterscheiden, und so haben wir z. B.:

Salzsaures Citronenöl $= (C_{10}H_8) + HCl.$
„ Terpentinöl $= 2(C_{10}H_8) + HCl.$
„ Imperatoriaöl $= 3(C_{10}H_8) + HCl.$
„ Pomeranzenöl $= 3(C_{10}H_8) + 2HCl.$

LVIII.

Ueber die Verbindungen des Kamphers.

Von

A. Bineau.

(Annales de chim. et de phys. XXIV, 326.)

Die Fähigkeit des Kamphers, sich mit Säuren verbinden zu können, ist schon vor langer Zeit beobachtet worden; von den daraus entstehenden Producten hat aber nur das eine die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen: es ist dies die Verbindung des Kamphers mit der Chlorwasserstoffsäure, welche nach Saussure's Versuchen allgemein als eine bestimmte Verbindung betrachtet wird, und durch gleiche Volumina chlorwasserstoffsaures Gas und Kampherdampf ausgedrückt werden kann. Die wasserfreien Sauerstoffsäuren wurden niemals mit dem Kampher verbunden; ich versuchte von denselben zuerst die schweflige Säure.

Bei gewöhnlichem Drucke und gewöhnlicher Temperatur wird dieses Gas schnell absorbirt und bildet eine helle, farblose Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und Jod in reichlicher Menge löst; schweflige Saure entweicht bei Zutritt der Luft, und lässt den Kampher unverändert zurück; durch das Wasser wird eben-

falls eine ähnliche Ausscheidung bewirkt. Alle diese Eigenschaften entsprechen denen des chlorwasserstoffsauren Kamphers.

Anfänglich glaubte ich, dass beide Producte von unveränderlicher Zusammensetzung seien, da ein erster synthetischer Versuch eine Absorption von 0,40 Th. schweflige Säure auf einen Theil Kampher zeigte, und das Verhältniss des Gewichtes des Säuregases zu dem Kampherdampfe bei gleichem Volumen durch die Zahl 0,415 ausgedrückt wird. Später aber bemerkte ich bald, dass diese Coincidenz eine rein zufällige sei; sie zeigte, wie leicht man durch falschen Anschein in Bezug auf bestimmte Verbindungen getäuscht werden kann.

Die durch Vereinigung von Kampher mit schwefliger Säure gebildete Flüssigkeit ist je nach dem Drucke und der Temperatur ausserordentlich verschieden zusammengesetzt. Nachstehend verzeichnete Resultate liefern davon den Beweis:

Temperatur.	Druck. Millimeter.	Schweflige Säure auf 100 Th. Kampher.
24,0°	524	25,5
24,0°	650	30,8
24,0°	745	35,4
21,0°	670	34,7
20,0°	730	39,7
15,5°	355	28,0
14,0°	744	47,6
14,0°	611	40,4
12,5°	738	48,6
12,5°	529	37,3
12,5°	703	49,1
10,0°	727	50,5
10,0°	320	31,7
10,0°	560	42,6
8,0°	720	55,8
8,0°	304	33,0
8,0°	503	42,0
8,0°	682	57,4
4,0°	490	46,0
4,0°	720	73,6
2,0°	469	48,4
2,0°	650	72,0

Der schwefligsaure Kampher mit überschüssiger, schwefliger Säure kann eine neue Quantität Kampher lösen, ohne dass sich sein Ansehen verändert; diese Quantität ist um so grösser, je höher die Temperatur ist. Das gegen 20° mit Kampher gesättigte Product enthält 4 Theile Kampher auf einen Theil schweflige Säure.

Zwischen den äussersten Gliedern der verschiedenen Ver-

hältnisse, welche die Zusammensetzung des schwefligsauren Kamphers zeigen, finden sich keine, die eine bestimmte Verbindung ausdrückten. Sollte es indess auch eine bestimmte Verbindung geben, so hätte dieselbe doch Eigenschaften, durch welche sie sich den unbestimmten Verbindungen so näherte, dass es sich nicht der Mühe verlohnte, die Existenz einer bestimmten Verbindung zu beweisen.

Ich bemerke noch in Bezug auf den schwefligsauren Kampher, dass man vermittelst desselben einen sehr schönen Versuch, um den angenblicklichen Einfluss des Druckes auf die Wirkung der Affinität zu zeigen, anstellen kann. Hatte man die Verbindung in dem obern Theile einer Barometerröhre, die tief in Quecksilber tauchte, vor sich gehen lassen, so wird, sobald man die Röhre emporhebt, der Druck vermindert, und die Verbindung zerstört werden, durch umgekehrtes Verfahren lässt sich die Verbindung wieder hervorbringen.

Kampher und Untersalpetersäure.

Untersalpetersäure verbindet sich mit dem Kampher ebenso, wie die schweflige Säure. In Stickstoffoxydgas wird Kampher nicht angegriffen, derselbe wird aber sogleich flüssig, sobald man Sauerstoff hinzutreten lässt; es bildet sich bei Gegenwart von überschüssigem Gase dasselbe Product, welches durch directes Behandeln von Kampher mit Untersalpetersäure entsteht. Die entstehende Flüssigkeit ist hellgelb gefärbt, vorausgesetzt, dass die Untersalpetersäure rein war, durch geringe Spuren von salpetriger Säure ist sie grünlich gefärbt; in trockner Luft entwickelt sie rothe Dämpfe, bis sie sich an der Oberfläche mit einem Kampherhäutchen überzieht, an der Luft entwickelt sie die gewöhnlichen Zersetzungsproducte der Untersalpetersäure und einen Niederschlag von Kampher; Alkohol und Aether lösen sie unter Gasentwickelung auf; Jod ist darin weit weniger löslich, als in der schwefligsauren Verbindung; mit Kampher vollkommen gesättigt löst diese Flüssigkeit ungefähr $\frac{1}{10}$ ihres Gewichtes dieses Elementes auf; sie mischt sich endlich mit jeder beliebigen Menge von Untersalpetersäure.

In einer gesättigten Verbindung von Untersalpetersäure und Kampher bei 18° betrugen die Verhältnisse von Säure 21 und von Kampher 79.

Kampher, schweflige Säure und Untersalpetersäure.

Wenn kampherhaltige Untersalpetersäure schwefligsauren Dämpfen ausgesetzt wird, so entweichen rothe Dämpfe, es wird zu gleicher Zeit schwefligsaures Gas absorbirt, und es setzt sich nach und nach eine weisse, krystallinische Verbindung ab. Dieselbe Verbindung bildet sich auch in schwefligsaurem Kampher, über welchen man Untersalpetersäure giesst, wobei ein heftiges Aufbrausen von schweflig- und salpetrigsauren Dämpfen entsteht.

Das unter diesen Umständen entstehende, krystallinische Product ist wenig stabil. Sich selbst überlassen, wird es gelb und entwickelt rothe Dämpfe, Temperaturerhöhung beschleunigt die Zersetzung. Dieses Product ist ferner zerfliesslich. Wasser zersetzt es und fällt Kampher, es löst sich Schwefelsäure und Salpetersäure auf, während Salpetergas sich entwickelt. In dem Maasse aber, als dieser Körper sich verändert, verliert er die Eigenschaft, durch die Einwirkung des Wassers Stickstoffoxyd zu erzeugen.

Die verschiedenen mit dieser Verbindung angestellten analytischen Versuche gaben mir nur sehr wenig übereinstimmende Resultate; diess erklärt sich durch die Leichtigkeit, mit welcher sich dieser Körper freiwillig verändert, durch seine ausserordentliche Zerfliesslichkeit und durch die Schwierigkeit, ihn von der Mutterlauge, die an den Krystallen anhaftet, zu befreien.

Kampher und Chlorwasserstoffsäure.

Die Veränderlichkeit der Zusammensetzung des schwefligsauren Kamphers erregte in mir Zweifel über die Beständigkeit der chlorwasserstoffsauren Verbindung; ich fand auch in der That, dass die Quantität Chlorwasserstoffsäure, welche sich mit dem Kampher verbindet, keineswegs eine bestimmte sei. Nach meinen Versuchen absorbiren 100 Theile Kampher folgende Antheile von chlorwasserstoffsaurem Gase:

						Theile.
bei	24°	unter	747	Millimeter	Druck	19,0
,,	20°	,,	740	,,	,,	20,0
,,	18,5°	,,	735	,,	,,	20,4
,,	15,5°	,,	744	,,	,,	20,5
,,	13,0°	,,	320	,,	,,	15,3
,,	9,0°	,,	288	,,	,,	15,8
,,	7,0°	,,	270	,,	,,	16,3
,,	7,0°	,,	740	,,	,,	24,0
,,	3,0°	,,	232	,,	,,	17,0
,,	3,0°	,,	738	,,	,,	20,0.

Es ist deshalb nicht richtig, in der Verbindung von Kampher und Chlorwasserstoffsäure die Vereinigung gleicher Volumen der beiden Componenten anzunehmen.

Bemerkungen über verschiedene feste, ätherische Oele.

Es ist bekannt, dass das feste ätherische Oel der Pfeffermünze, sich wie der Kampher mit Chlorwasserstoffsäure verbindet und ein klebriges Product erzeugt. Die Eigenschaft, chlorwasserstoffsaures Gas oder schwefligsaures Gas zu absorbiren und flüssig zu werden, findet man auch noch bei anderen festen, ätherischen Oelen. Ich fand dieselbe z. B. in den Krystallen, die sich aus dem über Alantwurzel destillirten Wasser verdichten. Eine beträchtliche Verminderung des Drucks unter den gewöhnlichen Zustand zerstört die Flüssigkeit und zeigt die beiden Componenten in ihrem ursprünglichen, gasförmigen und festen, krystallinischen Zustande.

Festes Anisöl wird ebenfalls in Berührung mit Chlorwasserstoffsäure oder schwefliger Säure flüssig. Die Menge des absorbirten Gases steigt mit der Vermehrung des Drucks oder der Temperaturerniedrigung. Es entwickeln sich aber nach und nach kleine Mengen von Kohlensäure. Es kam mir übrigens mehrmals vor, dass das ätherische Oel nach dem Entfernen der damit vereinigt gewesenen Säure, anstatt den festen Zustand wieder anzunehmen, klebrig blieb.

Kieselfluorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoffgas sind auf den Kampher bei gewöhnlicher Temperatur ohne alle Einwirkung.

Dampf von wasserfreier Schwefelsäure auf stark abgekühlten Kampher langsam einwirken gelassen, wandelt denselben in eine weiche, etwas bräunlich gefärbte Masse um, ohne dass sich schweflige Säure oder ein anderes Gas entwickelte. Wasser zu dem Product gesetzt, scheidet den grössten Theil des Kamphers unverändert wieder ab.

Schlüsse.

Die electropositive Neigung der Verwandtschaft des Kamphers äussert sich nicht nur durch seine Löslichkeit in einer grossen Anzahl Säuren und durch seine Fähigkeit, sich mit chlorwasserstoffsaurem Gase zu vereinigen; der Kampher vereinigt sich eben-

falls mit schwefliger Säure und mit untersalpetersaurem Dampfe. Die Zusammensetzung der Producte mit den sauren Gasen ist aber nicht constant.

Die Leichtigkeit, mit welcher schwefligsaures Gas (oder chlorwasserstoffsaures Gas) und Kampher sich zu einer flüssigen Verbindung vereinigen, und sich darauf durch Verminderung des Druckes wieder trennen, bietet ein interessantes Beispiel von dem Einfluss des Druckgrades auf die Wirkungen der Affinität dar.

Untersalpetersäure und Kampher bilden eine homogene Flüssigkeit, deren Eigenschaften den meisten Lösungen des Kamphers in anderen Säuren entsprechen. Setzt man aber zu der Untersalpetersäure schweflige Säure, so erzeugt sich eine weisse, krystallinische, sehr zerfliessliche Verbindung, die sich von selbst sehr schnell zersetzt.

Die Menge der Chlorwasserstoffsäure, welche der Kampher absorbirt, ist veränderlich und minder gross, als die des schwefligsauren Gases. Sie ist bald über, bald unter der Quantität, die gleichen Volumen Kampherdampf und Säuregas entspricht.

LIX.

Ueber die chemische Constitution der Säuren der Reihe $(C_2H_2)nO_4$ und der unter dem Namen „Nitrile“ bekannten Verbindungen.

Von

Frankland und ***Kolbe.***

(Ann. d. Chem. und Pharm. LXV, 288.)

(Im Auszuge.)

Früher hat schon der Eine der Verfasser die von Berzelius ausgesprochene Vermuthung, dass Essigsäure eine gepaarte Oxalsäure sei, welche Methyl als Paarling enthalte, durch Thatsachen zu begründen versucht. Bei der gegenwärtigen Arbeit gingen die Verfasser von der Vermuthung aus, dass alle die der Essigsäure verwandten Säuren der Reihe $(C_2H_2)nO_4$, so wie

die denselben so nahe stehende Benzoësäure, eine der Methyloxalsäure ähnliche Constitution besitzen, wie die nachstehenden Formeln ausdrücken:

Ameisensäure	$HO + H. C_2O_3$
Essigsäure	$HO + C_2H_3. C_2O_3$
Metacetonsäure	$HO + C_4H_5. C_2O_3$
Buttersäure	$HO + C_6H_7. C_2O_3$
Baldriansäure	$HO + C_8H_9. C_2O_3$
Capronsäure	$HO + C_{10}H_{11}. C_2O_3$
ff.	ff.
Margarinsäure	$HO + C_{32}H_{33}. C_2O_3$
Benzoësäure	$HO + C_{12}H_5. C_2O_3$.

Aus diesen Formeln geht hervor, dass die mit der Oxalsäure copulirten Paarlinge der Essigsäure, Metacetonsäure, Capronsäure und Margarinsäure die Zusammensetzung der hypothetischen Radicale Methyl, Aethyl, Amyl und Cetyl besitzen. Es fragte sich nun, ob es möglich sei, eine jener gepaarten Oxalsäuren in eine andere Verbindung desselben Aetherradicals, oder umgekehrt einen einfachen Aether in die entsprechende gepaarte Säure zu verwandeln.

Es giebt eine Klasse von Körpern, die einfachen Aether, welche zu den entsprechenden Wasserstoffverbindungen in beinahe demselben Verhältnisse stehen, wie das Benzoënitril zur Cyanwasserstoffsäure. Chloräthyl und Chlorwasserstoffsäure sind zwei Chlorverbindungen analoger Radicale, deren Eigenschaften nicht abweichender gedacht werden können. Da aus dem Chloräthyl das Chlor durch Silber nicht gefällt werden kann, so war zu vermuthen, dass dasselbe auch bei dem Cyanäthyl der Fall sein würde. Da sich diese Vermuthung bestätigte, schien es nicht mehr zweifelhaft, dass das Cyanäthyl und überhaupt die Cyanäther sich wie das Cyanphenyl, welches in Phenyloxalsäure übergeht, verhalten würden, und dass sich das Methyl-, Aethyl-, und Amylcyanür in Methyl-, Aethyl-, und Amyloxalsäure d. h. in Essigsäure, Metacetonsäure und Capronsäure würden verwandeln lassen. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung auf überraschende Weise.

Als die Verfasser Cyanmethyl eine Viertelstunde lang mit einer kochenden, mässig concentrirten Kalilösung in einem besondern Apparate behandelten, entwickelte sich eine bedeutende

Menge Ammoniak; als die Kalilauge alsdann zur Trockne verdampft und der Rückstand mit überschüssiger Schwefelsäure destillirt wurde, ging ein stark saures Destillat über, das mit kohlensaurem Silberoxyd erhitzt, Krystalle von essigsaurem Silberoxyd gab; der Kalirückstand entwickelte mit arseniger Säure erhitzt, einen penetranten Kakodylgeruch, und die Analyse des Silbersalzes führte zu der Formel:

$$\left.\begin{matrix}Ag\\C_4H_3\end{matrix}\right\}O_4$$

Die Reaction hierbei ist folgende:

$$\underbrace{C_2H_3Cy}_{\text{Cyanmethyl.}} + KO + 3HO = \underbrace{C_2H_3.C_2O_3}_{\text{Essigsäure.}} + KO + NH_3.$$

Die Verfasser erhielten durch gleiche Behandlung des Cyanäthyls und das Cyanamyls, *Metacetonsäure* und *Capronsäure*, denn:

$$\underbrace{C_4H_5Cy}_{\text{Cyanäthyl.}} + KO + 3HO = \underbrace{C_4H_5.C_2O_3}_{\text{Metacetonsäure.}} + KO + NH_3.$$

und:

$$\underbrace{C_{10}H_{11}Cy}_{\text{Cyanamyl.}} + KO + 3HO = \underbrace{C_{10}H_{11}.C_2O_3}_{\text{Capronsäure.}} + KO + NH_3$$

Mit einiger Bestimmtheit lässt sich annehmen, dass wir jetzt folgende Reihe gepaarter Oxalsäuren kennen, deren Paarlinge die Radicale eben so vieler Cyanverbindungen bilden; zu den gepaarten Oxalsäuren ist die Cuminsäure zu rechnen.

Ameisensäure	H. C_2O_3	H	Cy	Cyanwasserstoffsäure
Essigsäure	$C_2H_3.C_2O_3$	C_2H_3	Cy	Cyanmethyl
Metacetonsäure	$C_4H_5.C_2O_3$	C_4H_5	Cy	Cyanäthyl
Buttersäure	$C_6H_7.C_2O_3$	C_6H_7	Cy	(Butyronitril)
Baldriansäure	$C_8H_9.C_2O_3$	C_8H_9	Cy	(Valeronitril)
Capronsäure	$C_{10}H_{11}.C_2O_3$	$C_{10}H_{11}$	Cy	(Cyanamyl)
Benzoesäure	$C_{12}H_5.C_2O_3$	$C_{12}H_5$	Cy	(Benzolnitril)
Cuminsäure	$C_{18}H_{11}.C_2O_3$	$C_{18}H_{11}$	Cy	(Cumonitril.)

Es steht zu vermuthen, dass sich auch das Cetylcyanür eben so wohl analog dem Cyanäthyl aus dem Cetyloxydhydrat, wie durch Wasserentziehung aus margarinsaurem Ammoniak gewinnen lässt, und dass es in Berührung mit Kalihydrat in Ammoniak und Margarinsäure zersetzt wird.

LX.

Ueber die Zersetzungsproducte des Cyanäthyls durch Einwirkung von Kalium.

Frankland und Kolbe erhielten (Ann. d. Chem. und Pharm. LXV, 269), als sie Cyanäthyl mit Kalium behandelten, ein Gas, welches die Zusammensetzung des hypothetischen *Methyls* besass. Das Methyl C_2H_3 ist ein farbloses, bei 18° nicht condensirbares, in Wasser unlösliches Gas von schwachem, ätherartigem Geruche. Alkohol absorbirt davon 1,13 Volumen. Concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht auf Methyl ein, eben so wenig verbindet es sich mit Schwefel oder Jod, wenn man sie in dem Gase erhitzt. Mit Chlorgas zusammengebracht, bildete sich *kein* Chlormethyl, sondern Chlorwasserstoffgas und ein anderer gasförmiger Körper, der die Zusammensetzung und das spec. Gew. des Chloräthyls hatte, aber nur eine mit demselben isomere Verbindung war. — Wenn der beim Behandeln des Cyanäthyls mit Kalium zurückbleibende, zähe, gelbliche Körper mit Wasser behandelt wird, so löst sich Cyankalium, und es bleibt eine weisse, unlösliche Substanz zurück, die, in siedendem Wasser gelöst, beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättchen herauskrystallisirt. Die Analyse gab die Formel C_6H_5N; diese Substanz hat demnach die Zusammensetzung des Cyanäthyls, theilt aber mit diesem nicht eine Eigenschaft. Die Verfasser nennen dieselbe *Kyanäthin*. Dasselbe ist im reinen Zustande eine weisse, geruch- und fast geschmacklose, flüchtige Substanz, die bei ungefähr 190° schmilzt und gegen 280° zu sieden beginnt, wobei sie zum Theil zersetzt wird. Sie löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser. Die warme, wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch. Die Salze des Kyanäthins sind alle von bitterlich herbem Geschmack, und in Wasser und Alkohol löslich. Die Analyse der Salze zeigt, dass ein Atom dieser Basis aus

$$C_{18}H_{15}N_3$$

besteht.

LXI.

Ueber eine neue Anwendung des Schwefelwasserstoffs bei der Analyse.

Von

Ebelmen.

(Annales de chim. et de phys. XXV, 92.)

Bisher hat man den Schwefelwasserstoff bei den Analysen kaum anders, als zum Fällen gewisser Metalle aus ihren sauren Auflösungen angewendet. Dieser Körper ist in vielen Fällen unstreitig eins der genausten und bequemsten Reagentien. Die in der folgenden Abhandlung verzeichneten Thatsachen haben den Zweck, nachzuweisen, dass der Schwefelwasserstoff gleichfalls mit vielem Erfolg zur Trennung gewisser Körper angewendet werden kann, wenn man dieselben auf trocknem Wege in Sulfurete verwandelt. Es findet alsdann häufig Statt, dass das eine der entstandenen Schwefelmetalle von Säuren nicht angegriffen wird, während sich andere leicht darin auflösen. Es kann ferner eins der Schwefelmetalle im Momente der Schwefelung sich verflüchtigen, und sich von den andern Verbindungen trennen, wenn die Schwefelung bei gesteigerter Temperatur vorgenommen wird.

Ich wendete die genannte Methode zur Prüfung eines Problems der analytischen Chemie an, dessen Lösung durch die bis jetzt bekannten Methoden noch nicht vollständig gelungen war. Ich gebe im Folgenden die erhaltenen Resultate.

Trennung des Mangans von Kobalt.

Es sind zur Trennung beider Metalle viele Methoden vorgeschlagen worden. Die genauste derselben besteht nach Heinrich Rose darin, beide Oxyde in Chlorüre zu verwandeln, dieselben in einem Strom von chlorwasserstoffsaurem Gase zu erhitzen, und darauf die Chlormetalle in der Wärme mit Wasserstoffgas zu behandeln. Nur das Kobaltchlorür wird zu Metall reducirt, so dass beim Behandeln mit Wasser, sich nur das Manganchlorür löst. Diese Methode ist umständlich und keineswegs genau; es bleibt fortwährend mit dem Manganoxyd etwas Kobalt zurück.

Es ist ferner in der neueren Zeit vorgeschlagen worden, die salzsaure Lösung beider Oxyde mit überschüssigem, kohlensaurem Baryt zu behandeln und durch die neutrale Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas zu leiten; es sollte dadurch nur das Kobalt als Schwefelmetall gefällt werden. Ich fand in der That, dass das Kobalt eher, als das Mangan niedergeschlagen wird, aber auch letzteres Metall wird es bei Gegenwart von kohlensaurem Baryt vollständig. Durch dieses Verfahren kann demnach eine vollständige Trennung beider Metalle nicht stattfinden.

Das von mir angewendete Verfahren ist ebenso einfach, als bequem. Es gründet sich darauf, dass das auf trocknem Wege dargestellte Schwefelkobalt, von verdünnter und kalter Chlorwasserstoffsäure durchaus nicht angriffen wird, während sich das Schwefelmangan durchaus anders verhält.

Meine Methode wird auf folgende Weise ausgeführt: nachdem man das Gemenge der beiden zu trennenden Oxyde gewogen, bringt man dasselbe in einen Platin- oder Porzellannachen, und erhitzt denselben in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas. Die Einwirkung beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das Gemenge beider Oxyde erwärmt sich im Schwefelwasserstoffgase beträchtlich. Das die beiden Oxyde enthaltende Rohr wird bis zum Dunkelrothglühen erhitzt; darauf lässt man die beiden entstandenen Schwefelmetalle im Schwefelwasserstoffstrome erkalten.

Der aus dem Rohr entfernte Nachen, wird in der Kälte in Wasser digerirt, das mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert worden ist. Nur das Schwefelmangan wird aufgelöst. Nach mehrstündiger Digestion wird filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit wird bis zum Sieden erhitzt, darauf mit Kali gefällt und der Niederschlag als Manganoxyd bestimmt. Der schwarze Rückstand von Schwefelkobalt wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung ebenfalls mit Kali gefällt.

Folgende Versuche bestätigen die Genauigkeit des oben beschriebenen Verfahrens.

Erster Versuch. 0,300 Grm. rothes Manganoxyd,
0,300 Grm. Kobaltoxydul
wurden mit einander gemischt, das Gemenge in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die Lösung durch Kali gefällt. Der Nieder-

schlag wurde nach dem Auswaschen geglüht; er wog mit der Filterasche 0,611 Grm.

Die beiden Oxyde wurden darauf in der Wärme in einem Porcellannachen mit Schwefelwasserstoff behandelt, und die entstandenen Sulfurete zwölf Stunden lang mit kalter, verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt. Nach dem Filtriren erschien das Filtrat vollkommen farblos. Durch Behandeln mit Kali wurden 0,302 Grm. rothes Manganoxyd erhalten.

Das zurückbleibende Schwefelkobalt wurde mit Salpetersäure behandelt, wodurch alles Kobalt sich löste. Die mit Kali gefällte Flüssigkeit gab 0,303 Grm. Kobaltoxydul.

Das rothe Manganoxyd ertheilte vor dem Löthrohre der Boraxperle in der Reductionsflamme durchaus keine Färbung, woraus die Abwesenheit von Kobalt hervorging. Das Kobaltoxydul mit Salpeter und Kali geprüft, zeigte keine Spur der bekannten Manganfärbung.

Zweiter Versuch. 0,481 Grm. rothes Manganoxyd
0,090 Grm. Kobaltoxydul

mit einander gemischt, und wie bei dem vorhergehenden Versuche behandelt, gaben:

0,486 Grm. rothes Manganoxyd
0,092 Grm. Kobaltoxydul.

Ich überzeugte mich, dass ein jedes der beiden Oxyde nicht durch das andere verunreinigt war.

Dritter Versuch. 0,023 Grm. rothes Manganoxyd
0,980 Grm. Kobalt

wurden in reiner Chlorwasserstoffsäure gelöst, durch Kali gefällt u. s. w.; ich erhielt:

0,028 Grm. rothes Manganoxyd
(Das Kobalt wurde nicht bestimmt.)

Das Manganoxyd gab mit Borax in der Reductionsflamme eine farblose Perle; in etwas Chlorwasserstoffsäure gelöst, entstand eine farblose Flüssigkeit, welche durch Ammoniumsulfhydrat fleischroth gefällt wurde, die geringste Spur von Kobalt würde den Niederschlag geschwärzt haben.

Die geringe Gewichtszunahme des Manganoxydes, die sich bei den vorstehenden Versuchen zeigt, scheint mir von einer kleinen Menge von Unreinigkeiten in der zum Fällen des Kobalts und des Mangans aus ihren Lösungen angewendeten Kalilauge,

herzurühren. Man weiss, wie schwer man sich zur Analyse eine von Thonerde und Kieselerde absolut freie Kalilauge verschaffen kann. Die von vorstehenden Versuchen herrührenden Oxyde hinterliessen auch stets nach dem Glühen und nachherigem Auflösen in Chlorwasserstoffsäure, einen geringen, unlöslichen Rückstand.

Vierter Versuch. 0,963 Grm. rothes Manganoxyd
0,012 Kobaltoxydul

wurden wie vorher behandelt. Sie gaben:

0,012 Grm. Kobaltoxydul

(Das Mangan wurde nicht bestimmt.

Das Kobaltoxydul war von Mangan vollkommen frei.

Aus den beiden letzten Versuchen geht hervor, dass das beschriebene Verfahren zur genauen Trennung des Kobalts von Mangan selbst in dem Falle angewendet werden kann, wenn sich eins der beiden Oxyde in Bezug zu dem andern in grossem Ueberschuss befindet. Es lässt sich ferner zum directen Nachweis des Kobalts in den Manganmerzen anwenden, man braucht nur letztere in einem Strom Schwefelwasserstoffgas zu erhitzen, und die Masse dann mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu behandeln. Alles Kobalt befindet sich dann in dem unlöslichen Rückstande.

Die Trennung des Mangans vom Nickel.

Diese Trennung geschieht auf dieselbe Weise, wie die des Kobalts von Mangan. Ich wog

0,179 Grm. Nickeloxydul
0,321 Grm. rothes Manganoxyd

ab, löste beide Oxyde in Chlorwasserstoffsäure, fällte durch Kali, glühte, und behandelte die geglühten Oxyde in der Wärme mit Schwefelwasserstoff; die entstandenen Sulfurete wurden in kalter und sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt. Ich erhielt

0,178 Grm. Nickeloxydul
0,320 Grm. rothes Manganoxyd

Die Resultate waren also eben so genau, als die bei der Trennung des Mangans vom Kobalt erhaltenen.

Trennung des Mangans vom Zink.

Ich versuchte das beschriebene Verfahren auch zur Trennung des Mangans vom Zink anzuwenden. Da sich das Schwe-

felzink mit der Zeit in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflöst, so behandelte ich das Gemenge der auf trocknem Wege erhaltenen Schwefelmetalle mit Essigsäure; die Einwirkung derselben wurde durch Erwärmen unterstützt. Es löst sich nur das Mangan auf, das zurückbleibende Schwefelzink enthält noch eine kleine Menge Mangan, von welcher es durch diese Methode nicht befreit werden kann. Als ich mit vorher gewogenen Mengen von Zinkoxyd und Manganoxyd operirte, fand ich stets eine zu grosse Menge von Zinkoxyd, welcher Ueberschuss von einem Mangangehalt herrührte.

Eisen und Kobalt.

Wenn man ein Gemenge von Eisenoxyd und Kobaltoxydul in der Wärme mit Schwefelwasserstoff behandelt, und die Sulfurete darauf selbst mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure digirirt, so löst sich fast kein Eisen auf. Das Schwefelkobalt hält fast alles Schwefeleisen zurück.

Das Schwefeleisen, das man aus dem Eisenoxyd und Schwefelwasserstoff in der Rothglühhitze darstellt, wird von verdünnter und kalter Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen; ich glaubte diese Eigenschaft zur Trennung des Eisens vom Mangan benutzen zu können, der Versuch aber belehrte mich, dass mit dem Schwefeleisen immer eine nicht unbedeutende Menge von Schwefelmangan zurückbleibt.

Die Flüchtigkeit gewisser Schwefelmetalle giebt uns ein Mittel der Trennung in die Hand, das in vielen Fällen angewendet werden kann. Ich will zwei Beispiele anführen, von denen sich das eine auf die Trennung des Eisens von Arsenik und das andere auf die Trennung des Arseniks von Zinn bezieht.

Trennung des Eisens von Arsenik.

Erhitzt man arseniksaures Eisenoxyd in einem Strome Schwefelwasserstoffgas, so werden Eisen und Arsenik vollständig in Sulfurete umgewandelt, und das Schwefelarsenik wird gänzlich verflüchtigt. Die Trennung geht mit grosser Schärfe vor sich. Ich mengte

1,330 Eisen	entsprechend	1,900 Grm. Eisenoxyd
1,380 arsenige Säure,	entsprechend	1,711 Grm. Arseniksäure
		3,611 Grm. Gesammtmenge

mit einander.

Beide Substanzen wurden in Königswasser gelöst, aus der Lösung durch nicht überschüssiges Ammoniak gefällt, und der Niederschlag sorgfältig von dem Filter getrennt, geglüht und gewogen. Er wog 3,315 Grm.

Das Filter und die Theilchen des Niederschlags, die nicht von demselben getrennt werden konnten, wurden in einem Porcellantiegel für sich geglüht, ich erhielt 0,055 Grm. Die Gesammtmenge betrug demnach 3,370 Grm.

Diese Quantität ist weit geringer als die, welche man hätte erhalten müssen, wenn alles Arsenik mit dem Eisenoxyd gefällt worden wäre. Ich fand, dass in der ammoniakalischen Lösung noch beträchtliche Mengen von Arsenik, aber ohne Spur von Eisen aufgelöst waren. Das Gewicht der in Auflösung gebliebenen Arseniksäure würde die Differenz der Zahlen 3,611 und 3,370, mithin 0,241 oder 14 p. C. der Gesammtmenge sein.

3,370 Grm. arseniksaures Eisenoxyd müssen demnach enthalten:

	Grm.	In 100 Theilen.
Eisenoxyd	1,900	56,4
Arseniksäure	1,470	43,6
	3,380	100,0.

Diese Zusammensetzung entspricht ungefähr der Formel:

$$AsO_5, 2\ Fe_2O_3.$$

0,788 Grm. dieses arseniksauren Eisenoxydes wurden im Schwefelwasserstoffstrome bis zum beginnenden Rothglühen erhitzt; es verflüchtigte sich viel Schwefelarsenik. Das zurückbleibende Schwefeleisen war von grünlichgelber Farbe und besass Metallglanz; sein Gewich tbetrug 0,6065 Grm. Als es in Königswasser gelöst und aus der Lösung durch Ammoniak gefällt wurde, erhielt ich 0,444 Grm. Eisenoxyd. Daraus geht hervor, dass das arseniksaure Eisenoxyd

	Grm.	In 100 Theilen.
Eisenoxyd	0,444	56,3
Arseniksäure (durch Differenz gefunden)	0,344	43,7
	0,788	100,0.

enthielt. Das erhaltene Eisenoxyd wurde von Neuem in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung mit schwefliger Säure gekocht und durch Schwefelwasserstoff gefällt, es zeigte sich hierbei keine Spur von Schwefelarsenik.

Fünfter Versuch. Ich nahm 1,050 Grm. desselben arsenik-

sauren Eisenoxyds und behandelte dasselbe mit Schwefelwasserstoff, wie bei dem vorhergehenden Versuche. Ich erhielt:

	Grm.	In 100 Theilen.
Eisenoxyd	0,594	56,5
Arseniksäure	0,456	43,5
	1,050	100,0.

Das Eisenoxyd, wie bei dem vorigen Versuche geprüft, enthielt keine Spuren von Arsenik.

Die Resultate beider Versuche stimmen also ebenso unter sich, als mit den durch Synthese gefundenen überein; sie bürgen für die Genauigkeit der Trennungsmethode.

Die natürlich vorkommenden, arseniksauren Eisenverbindungen können direct nach dieser Methode analysirt werden.

Sehr wahrscheinlich kann man auch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf trocknem Wege zur directen Analyse der Verbindungen der Arseniksäure mit Kobalt, Nickel, Zink, Kupfer und Blei anwenden.

Leitet man einen Strom Schwefelwasserstoffgas in der Wärme über phosphorsaures Eisenoxyd, so verwandelt sich dasselbe nur in phosphorsaures Eisenoxydul, das sich ohne Rückstand und ohne Schwefelwasserstoffentwickelung in Chlorwasserstoffsäure löst.

Trennung des Arseniks vom Zinn.

Die Trennung des Arseniks vom Zinn wird zu den schwierigsten Problemen der analytischen Chemie gerechnet. Rose giebt in seinem Handbuche an, dass man bis jetzt noch keine scharfe Methode zur Trennung beider Körper kenne. Leval hat neuerdings eine Methode eingeschlagen, welche darin besteht, zu der Verbindung des Zinns mit dem Arsenik so viel Zinn zuzusetzen, dass beim Behandeln der Verbindung mit Königswasser alles Arsenik sich mit der Zinnsäure zu arseniksaurem Salze verbinde. Das arseniksaure Zinnoxyd wird darauf durch Wasserstoff reducirt, wodurch schon ein Theil Arsenik abgeschieden wird, das zurückbleibende arseniksaure Zinnoxyd wird mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, und das sich entwickelnde Arsenikwasserstoffgas in einer Silberlösung aufgefangen. Es bleibt etwas Arsenikwasserstoff in der salzsauren Flüssigkeit gelöst. Diese Methode ist also noch eine sehr complicirte.

Beide Substanzen wurden in Königswasser gelöst, aus d
Lösung durch nicht überschüssiges Ammoniak gefällt, und
Niederschlag sorgfältig von dem Filter getrennt, geglüht und
wogen. Er wog 3,315 Grm.

Das Filter und die Theilchen des Niederschlags, die
von demselben getrennt werden konnten, wurden in einem
eisenoxyd für sich geglüht, ich erhielt 0,055 Grm. Die Ges
menge betrug demnach 3,370 Grm.

Diese Quantität ist weit geringer als die, welche m
erhalten müssen, wenn alles Arsenik mit dem Eisenoxy
worden wäre. Ich fand, dass in der ammoniakalische
noch beträchtliche Mengen von Arsenik, aber ohne
Eisen aufgelöst waren. Das Gewicht der in Auflösung
nen Arseniksäure würde die Differenz der Zahlen
3,370, mithin 0,241 oder 14 p. C. der Gesammtmen
3,370 Grm. arseniksaures Eisenoxyd müssen de
halten:

	Grm.	In 100 Theilen.
Eisenoxyd	1,900	56,4
Arseniksäure	1,470	43,6
	3,380	100,0.

Diese Zusammensetzung entspricht ungefähr de

$$AsO_5,\ 2\ Fe_2O_3.$$

0,788 Grm. dieses arseniksauren Eisenoxydes
Schwefelwasserstoffstrome bis zum beginnenden R
hitzt; es verflüchtigte sich viel Schwefelarsenik. D
bende Schwefeleisen war von grünlichgelber Farb
Metallglanz; sein Gewicht betrug 0,6065 Grm. Als
wasser gelöst und aus der Lösung durch Ammoniak
erhielt ich 0,444 Grm. Eisenoxyd. Darang
das arseniksaure Eisenoxyd

Eisenoxyd	
Arseniksäure (durch Di	

enthielt. Das erhaltene
wasserstoffsäure gel
kocht und durch
bei keine Spur

Fünfter

...ren Eisenoxyds und behandelte dasselbe mit Schwefelwasser-
...ff, wie bei dem vorhergehenden Versuche. Ich erhielt:

	Grm.	In 100 Theilen.
Eisenoxyd	0,594	56,5
Arseniksäure	0,456	43,5
	1,050	100,0.

Das Eisenoxyd, wie bei dem vorigen Versuche geprüft, ent-
...elt keine Spuren von Arsenik.

Die Resultate beider Versuche stimmen also ebenso unter
...ch, als mit den durch Synthese gefundenen überein; sie bür-
...en für die Genauigkeit der Trennungsmethode.

Die natürlich vorkommenden, arseniksauren Eisenverbindun-
...gen können direct nach dieser Methode analysirt werden.

Sehr wahrscheinlich kann man auch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf trocknem Wege zur directen Analyse der Verbindungen der Arseniksäure mit Kobalt, Nickel, Zink, Kupfer und Blei anwenden.

Leitet man einen Strom Schwefelwasserstoffgas in der Wärme über phosphorsaures Eisenoxyd, so verwandelt sich dasselbe nur in phosphorsaures Eisenoxydul, das sich ohne Rückstand und ohne Schwefelwasserstoffentwickelung in Chlorwasserstoffsäure löst.

Trennung des Arseniks vom Zinn.

Die Trennung des Arseniks vom Zinn wird zu den schwie-
...gsten Problemen der analytischen Chemie gerechnet. Rose
...ebt in seinem Handbuche an, dass man bis jetzt noch keine
...harfe Methode zur Trennung beider Körper kenne. Leval
...neuerdings eine Methode eingeschlagen, welche darin besteht,
... Verbindung des Zinns mit dem Arsenik so viel Zinn zu-
... dass beim Behandeln der Verbindung mit Königswasser
... Zinnsäure zu arseniksaurem Salze ver-
...xyd wird darauf durch Wasser-
...ein Theil Arsenik abgeschieden
...saure Zinnoxyd wird mit Chlor-
...ch entwickelnde Arsenik-
...fangen. Es bleibt et-
...en Flüssigkeit gelöst.
...mplicirte.

Ich habe zur Trennung des Arseniks vom Zinn die oben für die Trennung des Eisens vom Arsenik vorgeschlagene Methode angewendet. Folgender Versuch zeigt, dass diese Methode sehr genaue Resultate liefert.

Ich wog 0,495 Grm. reines Zinn, 0,629 Zinnsäure entsprechend, und 0,233 Grm. arsenige Säure ab.

Beide Körper wurden zusammen mit Salpetersäure in der Wärme behandelt, darauf bis zur Trockne abgedampft, und der Rückstand mit Wasser behandelt. Das zurückbleibende Zinnoxyd wog nach dem Glühen 0,746 Grm., es enthielt demnach 0,117 oder 15,7 p. C. seines Gewichtes an Arseniksäure, die übrige Arseniksäure war in der Flüssigkeit gelöst geblieben.

Ich nahm 0,347 Grm. von dem eben erwähnten 0,746 arseniksauren Zinnoxyd, und erhitzte in einem Porcellanschiffchen in einem Schwefelwasserstoffstrom. Es sublimirte sich viel Schwefelarsenik, der Rückstand schien ein Gemenge von Zinnbisulfuret und einer niedrigern Schwefelungstufe des Zinns zu sein. Nach dem Rösten und nachherigem, starkem Glühen im Platintiegel, blieb ein Rückstand von 0,286 Grm. oder 82,4 p. C. seines Gewichtes an Zinnsäure. Nach der Synthese hätte man 84,3 p. C. finden müssen; diese geringe Differenz hat in der Schwierigkeit, absolut reines Zinn zu finden, ihre Ursache. Ich überzeugte mich übrigens durch Reduction der 0,286 Grm. Zinnsäure, und Behandeln des erhaltenen Zinns mit Chlorwasserstoffsäure, dass das entstandene Schwefelzinn keine Spur von Arsenik enthielt.

Das Arsenik wurde nicht bestimmt, obgleich dessen Bestimmung leicht gewesen wäre, man hätte nur das Schwefelarsenik, das sich gänzlich in dem Rohr befand, vermittelst des Porcellanschiffchens oder dadurch, dass man das Rohr in Wasser leitete, aufzufangen brauchen.

Die so eben beschriebene Methode scheint mir desshalb zur Analyse von arseniksauren Zinnoxydverbindungen vorzugsweise geeignet zu sein, mag man beide Körper direct oder das Arsenik durch Differenz bestimmen wollen.

Dasselbe Verfahren scheint auch zur directen Analyse des Arsenikzinnes angewendet werden zu können. Durch die Einwirkung eines Schwefelwasserstoffgastromes lässt sich aus dieser Verbindung das Arsenik als Sulfuret verflüchtigen, und das

Zinn bleibt als Schwefelmetall zurück, das durch Rösten leicht in Zinnsäure umgewandelt werden kann.

LXII.

Analyse der Soole von Wittekind bei Halle.

Von

O. L. Erdmann.

Die Soole von Wittekind ist zuerst von Herrn Prof. Steinberg in Halle analysirt worden. 1 Pfund der Soole lieferten ihm (Courier, Hall. Zeitung 1846, No. 94.)

238,464	Gran	Chlornatrium
4,684	„	Chlormagnesium
3,138	„	Chlorcalcium
7,756	„	schwefelsaure Kalkerde
254,042	Gran.	

Die nachstehende Analyse ist im hiesigen Laboratorium von den Herren Arnold, Jannasch, Theunert und Witte unter meiner Leitung und Controle ausgeführt worden.

I. Allgemeine Eigenschaften der Soole.

Die zu untersuchende Soole war im vergangenen Jahre geschöpft, und in verkorkten und verpichten Flaschen versendet worden; sie stellte eine farblose Flüssigkeit dar, aus welcher sich geringe braune Flocken, aus Eisenoxyd bestehend, abgeschieden hatten. Das spec. Gew. der Soole betrug 1,025 bei 15° C. Sie röthete Lackmus kaum merklich.

II. Analytische Untersuchung.

A. Qualitative.

Die qualitative Untersuchung gab an: Kalk, Talkerde, Natron, Spuren von Kali, Schwefelsäure, Chlor, Brom, so wie geringe Mengen von Kohlensäure.

B. Quantitative.

α) Bestimmung der Basen.

Bestimmung des Kalkes. Zur Bestimmung desselben wurde die Soole bis zum Sieden erhitzt, mit Salmiak und Ammoniak

versetzt, der Kalk mittelst Oxalsäure ausgefällt, der Niederschlag nach einigen Stunden abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und aus dem Gewichte des zurückbleibenden kohlensauren Kalkes die Menge des Kalkes berechnet.

I. Ein Liter Soole gab auf diese Weise 1,294 Gramme kohlensauren Kalk, entsprechend 0,723 oder 0,0706 p. C. Kalk.

II. Ein Liter Soole gab 1,326 Grm. kohlensauren Kalk, entsprechend 0,7437 oder 0,0725 p. C. Kalk.

III. Ein Liter Soole gab 1,1545 Grm. kohlensauren Kalk, entsprechend 0,6502 oder 0,063 p. C. Kalk.

IV. Ein Liter Soole gab 1,1539 kohlensauren Kalk, entsprechend 0,0659 p. C. Kalk.

Der *Kalkgehalt* beträgt demnach im Mittel 0,0680 p. C.

Bestimmung der Talkerde. Aus der von dem Kalk befreiten Soole wurde die Talkerde mittelst phosphorsaurem Natron, unter Zusatz von Ammoniak gefällt. Der aus phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde bestehende Niederschlag wurde mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Aus der zurückbleibenden, pyrophosphorsauren Talkerde wurde die Menge der Talkerde berechnet.

I. 147,652 Grm. Soole, aus welcher der Kalk ausgeschieden war, gaben 0,1275 Grm. pyrophosphorsaure Talkerde ($2MgO, PO_5$), entsprechend 0,04696 oder 0,0318 p. C. Talkerde.

II. Ein Liter Soole gab 0,891 Grm. pyrophosphorsaure Talkerde, entsprechend 0,324 Grm. oder 0,0316 p. C. Talkerde.

III. Ein Liter Soole gab 0,930 Grm. pyrophosphorsaure Talkerde, entsprechend 0,0332 p. C. Talkerde.

Der *Talkerdegehalt* beträgt demnach im Mittel 0,0322 p. C.

Bestimmung des Natriums. Das Natrium musste nothwendigerweise als Chlornatrium vorhanden sein; die Menge desselben wurde auf indirecte Weise bestimmt. Das Nähere der Berechnung ist bei der Bestimmung des Chlors angegeben.

Der *Natriumgehalt* beträgt 1,3970 p. C.

Bestimmung des Kalis. Es wurde versucht, das Kali aus einem Liter der Soole mittelst Platinchlorid als Kaliumplatinchlorid zu bestimmen; es entstand aber kein wägbarer Niederschlag.

Bestimmung des Eisens. Da sich das Eisen aus der Soole als Eisenoxyd vollständig abgesetzt hatte, so konnte der Nieder

schlag abfiltrirt, ausgewaschen und nach dem Trocknen und Glühen direct gewogen werden.

9 Liter Soole gaben auf diese Weise 0,017 Grm. Eisenoxyd, entsprechend 0,018 Grm. Eisenoxydul oder im Liter 0,002 Grm. oder 0,0002 p. C.

β) Bestimmung der Säuren und Salzbildner.

Bestimmung der Schwefelsäure. Aus der mit Chlorwasserstoffsäure schwach angesäuerten Flüssigkeit wurde die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum gefällt und aus dem gefällten schwefelsauren Baryt die Menge der Schwefelsäure berechnet.

I. Ein Liter Soole gab 1,775 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,609 Grm. oder 0,0594 p. C. Schwefelsäure.

II. Ein Liter Soole gab 1,757 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,603 Grm. oder 0,059 p. C. Schwefelsäure.

III. Ein Liter gab 1,7645 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,605 Grm. oder 0,059 p. C. Schwefelsäure.

Der *Schwefelsäuregehalt* beträgt demnach im Mittel 0,0591 p. C.

Bestimmung der Kohlensäure. Da eine Bestimmung der Menge der in der versendeten Soole enthaltenen Kohlensäure durchaus keinen Werth gehabt haben würde, so wurde nur die mit dem Kalke verbundene Menge bestimmt.

Zu diesem Zwecke wurde die Soole anhaltend gekocht, der entstehende Niederschlag, aus reinem kohlensaurem Kalke bestehend, getrocknet, gelinde geglüht und aus der Quantität desselben die Menge der Kohlensäure berechnet.

Ein Liter gab auf diese Weise 0,1055 Grm. kohlensauren Kalk, entsprechend 0,0458 Grm. oder 0,0044 p. C. Kohlensäure. Da der kohlensaure Kalk als doppelt-kohlensaurer vorhanden war, so müsste man als Minimum der *Kohlensäuremenge* 0,008 p. C. annehmen.

Bestimmung des Chlors. Dasselbe wurde mittelst salpetersaurem Silberoxyd gefällt, und aus der Menge des entstandenen Chlorsilbers, die Quantität des in der Soole enthaltenen Chlors berechnet.

I. 9,293 Grm. Soole gaben 0,819 Grm. Chlorsilber, entsprechend 2,1054 p. C. Chlor.

II. 5,847 Grm. Soole gaben 0,529 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,131 Grm. oder 2,241 p. C. Chlor.

III. 11,066 Grm. Soole gaben 1,023 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,253 Grm. oder 2,285 p. C. Chlor.

IV. 8,291 Grm. Soole gaben 0,7680 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,189 Grm. oder 2,28 p. C. Chlor.

Der *Chlorgehalt* beträgt demnach im Mittel 2,2279 p. C.

Bemerkung. Zieht man von diesen 2,2279 p. C. Chlor, 0,0246 p. C., die mit Calcium und 0,0515 p. C., die mit Magnesium verbunden sind, ab, so bleiben 2,1518 p. C. Chlor, die in der Soole mit Natrium verbunden, enthalten sind. Die Menge des Natriums berechnet sich hieraus zu 1,397 p. C.

Bestimmung des Broms. Das Brom wurde bestimmt, indem zu einer gewissen Menge der Soole eine solche Menge salpetersaures Silberoxyd gesetzt wurde, die hinreichend war, um den zehnten Theil des Chlors auszufällen. Der entstandene Niederschlag wurde mit der überstehenden Flüssigkeit geschüttelt, sodann abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und geschmolzen. Dieser Niederschlag besteht aus Bromsilber und Chlorsilber, und enthält die ganze Menge des in der Soole enthaltenen Broms. Ein Theil des geschmolzenen Niederschlags wurde in der Hitze mit Chlorgas behandelt, und aus der Gewichtsabnahme die Menge des Broms nach bekannter Weise berechnet.

Ein Liter Soole gab auf diese Weise bei einem mit besonderer Sorgfalt angestellten Versuche 2,178 Grm. Brom- und Chlorsilber.

1,9985 Grm. dieses Gemenges verloren im Chlorstrome 0,0030 Grm.; daraus berechnet sich der *Bromgehalt* auf das Liter 0,0053 Grm. und in Procenten 0,00053.

Zusammenstellung der Resultate.

Aus 100 Theilen wurden erhalten:

Kalk	0,0680	=	0,0056 p. C. an Kohlensäure gebunden, 0,0413 p. C. an Schwefelsäure gebunden 0,0211 p. C. im Chlorcalcium.
Talkerde	0,0322	=	0,0196 Magnesium { 0,01951 an Cl 0,00008 an Br gebunden
Natrium	1,3970	als	Chlornatrium { 1,3970 2,1485 } 3,54 p. C.
Kalium	Spur		
Schwefelsäure	0,0591	als	schwefelsaurer Kalk { 0,0591 0,0413 } 0,1004 p. C.
Chlor	2,2279	=	0,0246 an Calcium; 0,0549 an Magnesium; 2,1484 an Natrium.

Brom	0,0005 als Brommagnesium $\begin{Bmatrix}0,00053\\0,00008\end{Bmatrix}$	= 0,0006 p. C.
Kohlensäure	0,0044 als kohlensaurer Kalk $\begin{Bmatrix}0,0056\\0,0044\end{Bmatrix}$	0,0100.
Eisenoxyd	0,0002.	

Gruppirung zu Salzen.

100 Theile Soole enthalten an festen Bestandtheilen:

Kohlensauren Kalk	0,0100
Schwefelsauren Kalk	0,1004
Chlorcalcium	0,0396
Chlormagnesium	0,0744
Brommagnesium	0,0006
Chlornatrium	3,5454
	3,7704 p. C. feste Bestandth.

Mehrere *directe Bestimmungen* der festen Bestandtheile gaben im Mittel 3,727 p. C.

Leipzig, den 14. März 1849.

LXIII.

Ueber Dolomit.

Morlot wurde (Poggend. Annal. LXXIV, 592) durch das Vorkommen dolomitischer Korallen zu der Annahme veranlasst, dass diese Dolomite aus Kalkstein entstanden sind, in welchem von je 2 Atomen kohlensaurem Kalk das eine durch kohlensaure Talkerde, oder genauer genommen, da die Kohlensäure beiden gemeinschaftlich ist; 1 Atom Kalkerde durch ein Atom Talkerde ersetzt worden ist. Zugleich folgt aber hieraus, dass das ersetzte Atom Kalkerde weggegangen und verschwunden ist. Unter welcher Form nun die Talkerde hinzugetreten und die Kalkerde hinweggegangen, was das vermittelnde Princip dieser Molekularwanderung, welcher Art die chemische Reaction war, das waren die Fragen, die von Berch aufgestellt, von Elie de Beaumont behandelt und von Haidinger gelöst worden sind. Haidinger kam auf die Vermuthung, dass die Talkerde als schwefelsaure Magnesia in der Art auf den durchdrungenen Kalkstein eingewirkt habe, um ihn in Dolomit umzuwandeln, bei gleichzeitiger Ausscheidung von schwefelsaurem Kalk, und dass

endlich bei gänzlicher Abwesenheit jedes plutonischen Einflusses der Vermittler jener Molekularbewegungen ganz einfach das Wasser gewesen, in welchem das Bittersalz leicht und der Gyps nur schwer löslich sei. Die Chemie giebt nun das Beispiel von der gerade umgekehrten und entgegengesetzten, doppelten Zersetzung, denn eine Gypslösung, lange genug durch gepulverten Dolomit filtrirt, verwandelt diesen in reinen kohlensauren Kalk unter gleichzeitiger Ausscheidung von Bittersalz. Haidinger fand aber, dass diese chemische Reaction, diese Entdolomitisation, nur bei gewöhnlicher Temperatur und unter dem gewöhnlichen Luftdrucke stattfindet, dass aber bei erhöhter Temperatur und unter einem grösseren Drucke die chemische Reaction gerade die umgekehrte sei, so dass alsdann das Bittersalz den Kalkspath zu Dolomit und Gyps umwandele. Haidinger schätzte die Temperatur auf höchstens 200°, was einem Druck, durch die Spannkraft des Dampfes hervorgebracht, von 15 Atmosphären entspricht. Morlot führte den Versuch im Laboratorium aus, um zu sehen, ob unter den vorausgesetzten Verhältnissen die verlangte Reaction wirklich stattfinden würde. Diess war auch in der That der Fall, und es zeigte sich, dass ein Gemenge von krystallisirtem Bittersalz und gepulvertem Kalkspath in den Gewichtsverhältnissen von 1 zu 2 Atom, in eine zugeschmolzene Glasröhre eingeschlossen, bei einer Temperatur von 200° und einem Drucke von 15 Atmosphären sich so vollständig zu dem Doppelsalze von kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Talkerde und zu schwefelsaurem Kalk zersetzte, dass keine Spur von Bittersalz übrig blieb. --

---

LXIV.

Ueber die salpetrigsauren Salze.

Fischer theilt (Poggend. Annal. LXXIV, 115.) über dieselben Folgendes mit: ***Das Kalisalz*** stellte er rein dar, indem er salpetersaures Kali glühte, die geglühte Salzmasse in einer hinreichenden Menge kochenden Wassers löste, die Flüssigkeit nach 24 Stunden von dem herauskrystallisirten Salpeter abgoss, das in derselben enthaltene, freie Kali mit sehr verdünnter Es-

sigsäure neutralisirte, und in einer Flasche mit dem doppelten Volumen Alkohol von 90 p. C. zusammenschüttelte. Nach einigen Stunden hatte sich auf dem Boden krystallisirter Salpeter, über diesem eine gelbliche, ölige Flüssigkeit, und über dieser eine farblose, wässrige abgeschieden, welche letztere das essigsaure Kali in Alkohol, und welche erstere das salpetrigsaure Kali in Wasser gelöst enthielt. Aus der gelblichen Lösung krystallisirt unter der Schwefelsäureglocke das Salz in undeutlichen, kubischen Krystallen, die schnell an der Luft zerfliessen. Das trockne Salz ist weiss, die Auflösung gelblich; es ist in Alkohol unlöslich. Das *Natronsalz* wird durch Glühen des salpetersauren Salzes und durch Reinigen des Rückstandes auf dieselbe Weise, wie das Kalisalz dargestellt. Ueber Schwefelsäure getrocknet, stellt sich das Salz krystallinisch dar; an der Luft zerfliesst es langsamer als das Kalisalz, und unterscheidet sich von letzterem besonders durch seine Auflöslichkeit in Alkohol. Das *Barytsalz* wird aus dem geglühten salpetersauren Baryt dergestalt dargestellt, dass der Aetzbaryt aus der Lösung durch Kohlensäure abgeschieden, das Filtrat zur Trockne verdampft, in der geringsten Menge Wasser gelöst, und mit der doppelten Menge Alkohol gemischt wird, wodurch der grösste Theil des salpetersauren Salzes abgeschieden wird. Dieses Salz krystallisirt entweder in sehr feinen Nadeln, oder in kurzen, dicken Säulen des isoklinischen, 2 und 2gliedrigen Systems. Es ist vollkommen luftbeständig, in Wasser leicht auflöslich, und auch in wässrigem Weingeist. Das *Strontiansalz* wird auf dieselbe Weise wie das Barytsalz dargestellt, es krystallisirt in feinen Nadeln, die fächerartig aus einandergehen, aus der Luft Feuchtigkeit anziehen, und sehr langsam zerfliessen. Das *Kalksalz* lässt sich zwar auch aus dem geglühten, salpetersauren Salz darstellen, der Verfasser zog es aber vor, diese Verbindung, so wie die folgenden Salze durch Zersetzung des salpetrigsauren Silberoxydes darzustellen; das Silberoxyd wurde zu diesem Zwecke aus der warmen Lösung durch Kalkwasser gefällt, die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Silberoxyd abgegossen, und von überschüssigem Silbersalz, das ungeachtet überschüssigen Kalkwassers vorhanden sein kann, durch Schwefelwasserstoff, so wie vom Kalk durch Kohlensäure befreit. Das Salz krystallisirt prismatisch, zerfliesst an der Luft und ist in wasserfreiem Alkohol unlöslich. Das

Ammoniaksalz wird am leichtesten aus dem salpetrigsauren Silberoxyd durch Zusammenreiben mit einer gesättigten Salmiaklösung, Ausfällen des Silbers durch Schwefelwasserstoff und freiwillige Verdunstung der Lösung dargestellt. Es bildet nadelförmige Krystalle, ist luftbeständig, in Wasser leicht löslich, und bei gelinder Wärme schon sehr leicht zersetzbar. Das *Talkerdesalz* wird durch Kochen des Silbersalzes mit gebrannter Magnesia, Abscheiden des Silberoxydes, und Fällen des noch aufgelösten Silbers mit Schwefelwasserstoff dargestellt; es bildet dann eine blättrige Salzmasse, welche an der Luft zerfliesst, beim Erwärmen leicht zersetzt wird, und in wasserfreiem Alkohol unlöslich ist. Das *Silbersalz* wird durch Vermischen von salpetersaurer Silberoxydlösung mit der Auflösung der angegebenen, salpetrigsauren Alkalien oder alkalischen Erden erhalten; es fällt hierbei als ein haarförmiges Pulver nieder, und kann durch Aussüssen mit geringen Mengen kalten Wassers von der Mutterlauge befreit werden. In Wasser ist es bei gewöhnlicher Temperatur in 300 Theilen, beim Siedepuncte ziemlich leicht auflöslich, in Weingeist unlöslich. Am Lichte oder in Berührung mit organischen Körpern wird es auf der Oberfläche metallisch. — Interessanter als die einfachen Metallsalze, die am leichtesten aus dem Silbersalz dargestellt werden, sind die Doppelsalze, welche einige derselben mit dem salpetrigsauren Kali bilden; der Verfasser stellte das salpetrigsaure *Silberoxyd-Kali*, *Palladium-Kali*, *Bleioxyd-Kali*, *Nickeloxyd-Kali* und *Kobaltoxyd-Kali* dar; letztere Verbindung wird am leichtesten dargestellt, indem sie sich unmittelbar beim Vermischen einer Kobaltlösung mit salpetrigsaurem Kali abscheidet; sie bildet ein gelbes, nicht krystallinisches Pulver, ist im Wasser ganz unlöslich und erleidet beim Erhitzen eine Zersetzung. Das salpetrigsaure Kali ist daher ein sicheres und empfindliches Reagens für Kobalt, indem es in einer Auflösung $\frac{1}{1000}$ Kobalt sogleich, und in einer von $\frac{1}{3000}$ nach wenigen Stunden einen gelben Niederschlag giebt. Der Verf. empfiehlt ferner dieses Verhalten des salpetrigsauren Kalis zur quantitativen Trennung des Kobalts vom Nickel.

LXV.

Ueber die Einwirkung eines Gemenges von rauchender Schwefelsäure mit rauchender Salpetersäure auf organische Substanzen.

Von

August Cahours.

(Annales de chim. et de phys. XXV, 5.)

Ich habe in meiner Abhandlung über das salicylsaure Methyloxyd nachgewiesen, dass diese Verbindung beim Behandeln mit kleinen Mengen von rauchender Salpetersäure und dabei stattfindender Abkühlung, ein Aequivalent Wasserstoff gegen ein Aequivalent salpetrigsauren Dampf austauscht, und dadurch indigsaures Methyloxyd erzeugt, während bei Anwendung grösserer Mengen von Salpetersäure und nicht gehöriger Abkühlung, lebhafte Einwirkung stattfindet, in Folge deren das indigsaure Methyloxyd ein halbes Aequivalent Wasserstoff verliert, welches durch ein halbes Aequivalent untersalpetersauren Dampf ersetzt wird.

Die höchst interessanten Untersuchungen von Pelouze über das Pyroxylin und die leichte Darstellung des Binitro-Benzens, nach Hoffmanns Verfahren, welchem zufolge Benzen mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure behandelt wird, veranlassten mich, salicylsaures Methyloxyd und die mit demselben isomere Anissäure, so wie andere, wohl bestimmten Reihen angehörende Verbindungen, einer gleichen Behandlung in der Erwartung zu unterwerfen, neue Verbindungen zur Vervollständigung dieser Reihen darzustellen. Und meine Erwartungen wurden nicht getäuscht, wie aus folgender Abhandlung hervorgehen wird.

Einwirkung der schwefel-salpetersauren Flüssigkeit auf salicylsaures Methyloxyd.

Wenn man salicylsaures Methyloxyd tropfenweise in ein Gemenge aus gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und rau-

chender Schwefelsäure fallen lässt, und dabei die Flüssigkeit mit kaltem Wasser abkühlt, so erhält man eine durchsichtige, dunkelorangegelb gefärbte Flüssigkeit. Sobald sich ein zugesetzter Tropfen von salicylsaurem Methyloxyd nicht mehr auflöst, setzt man eine kleine Menge der schwefel-salpetersauren Flüssigkeit hinzu, schüttelt bis zur vollständigen Auflösung, und lässt die Substanzen einige Minuten auf einander einwirken. Verdünnt man hierauf die saure Flüssigkeit mit dem sieben- bis achtfachen Volumen Wasser, so scheidet sich eine feste, hellgelbe, schwere Substanz ab, die sich im Wasser, selbst bei 100° nicht löst und auch bei letzterer Temperatur nicht schmilzt. Dieser neue Körper löst sich kaum in kaltem Alkohol, fast gänzlich aber in siedendem, und scheidet sich aus der Lösung nach dem Erkalten fast vollständg in Gestalt von kaum gelblich gefärbten Schuppen ab, die durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren fast farblos erhalten werden können.

So gereinigt erscheint diese Substanz als gelblich weisse Schuppen, deren spec. Gewicht das des Wassers übertrifft; sie schmilzt zwischen 124 und 125° zu einer hellgelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer fasrigen Masse erstarrt.

Bei vorsichtigem Erhitzen in einer kleinen, verschlossenen Röhre oder in einer kleinen Retorte, verflüchtigt sich diese Substanz ganz in Form glänzender, dünner Blättchen; bei raschem Erhitzen erleidet sie vollständige Zersetzung: sie verbrennt unter Verbreitung eines dicken Rauches, und giebt einen reichlichen, kohligen Rückstand.

Mit alkalischen Basen verhält sich dieser Körper durchaus wie eine Säure; er löst sich in der Kälte in ihren Lösungen unverändert auf, wenn dieselben hinreichend verdünnt sind, und giebt beim Abdampfen krystallisirbare Salze.

Höchst concentrirte Schwefelsäure löst ihn, unter Mitwirkung gelinder Wärme auf, Wasser fällt ihn aus dieser Lösung unverändert in Form kleiner, sehr glänzender, fast farbloser Schuppen.

Wenn man, anstatt eine Temperatur von 30—40° anzuwenden, das Gemenge bis auf 75—80° erhitzt, so findet eine lebhafte Einwirkung statt, es entwickelt sich Kohlensäure in reichlicher Menge; und die Flüssigkeit nimmt eine rothe Färbung an. Vermeidet man heftige Temperaturerhöhung dadurch, dass man den das Gemisch enthaltenden Kolben von Zeit zu Zeit in kalte

Wasser taucht, so findet keine andere Erscheinung, als die der oben erwähnten Kohlensäureentwickelung statt. Durch Zusatz von Wasser wird die Flüssigkeit opalisirend, und beim Erkalten scheiden sich kleine, gelbe Nadeln ab, die sich sowohl in siedendem Wasser, als auch in heissem Alkohol leicht lösen, und aus diesen Lösungen nach dem Erkalten in glänzenden Nadeln sich absetzen. Wird endlich beim Zusammenbringen der Schwefelsäure mit dem salicylsauren Methyloxyd die Temperatur bis über 100° gesteigert, so wird die Reaction äusserst lebhaft, ausser Kohlensäure entwickelt sich viel schweflige Säure, das Gemisch schwärzt sich, und Wasser scheidet aus demselben braune, amorphe Flocken ab.

Rauchende Salpetersäure löst bei einer Temperatur von 30—40° binitro-salicylsaures Methyloxyd ohne die geringste Veränderung auf; Wasser scheidet aus dieser sauren Flüssigkeit die Verbindung mit allen ihren früheren Eigenschaften ab. Durch fortgesetztes Sieden mit Salpetersäure zersetzt sie sich, und verwandelt sich gänzlich in Pikrinsäure. Käufliche Salpetersäure verhält sich in allen Stücken, wie die rauchende.

Concentrirte und siedende Chlorwasserstoffsäure löst diese Substanz nicht besser, als reines Wasser auf.

Königswasser löst sie bei Anwendung gelinder Wärme; nach dem Erkalten setzt sich die Substanz in Gestalt feiner, weissgelblicher Nadeln ab.

Bei der Analyse gab mir die Verbindung folgende Resultate:

I. 0,702 Grm. Substanz gaben 1,161 Wasser und 1,019 Kohlensäure.

II. 0,750 Grm. derselben Substanz gaben 0,179 Wasser und 1,080 Kohlensäure.

III. 0,405 Grm. derselben Substanz gaben 39 Kubikcentimeter Stickstoff bei 11° Temperatur 759 Millim. Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

IV. 0,550 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,122 Wasser und 0,797 Kohlensäure.

V. 0,510 Grm. derselben Substanz gaben 51 Kubikcentimeter Stickstoff bei 13° Temperatur und 757 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

VI. 0,650 Grm. einer neuen Probe gaben 0,149 Wasser und 0,939 Kohlensäure.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	39,57	39,37	—	39,51	—	39,43
Wasserstoff	2,54	2,62	—	2,46	—	2,54
Stickstoff	—	—	11,47	—	11,76	—
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—

Diese Zahlen gaben die Formel:

$$C_{16}H_6N_2O_{14}.$$

Diese Formel verlangt:

C_{16}	1200	39,66
H_6	75	2,48
N_2	354	11,57
O_{14}	1400	46,29
	3029	100,00.

Weiter oben gab ich an, dass das binitro-salicylsaure Methyloxyd sich mit dem Kali, Natron und Ammoniak zu löslichen und krystallisirbaren Salzen verbinde, es geht aber auch Verbindungen mit dem Bleioxyd, dem Kupferoxyd und dem Silberoxyd ein; diese Verbindungen sind sehr wenig löslich und lassen sich durch doppelte Zersetzung erhalten.

Nennen wir das normale salicylsaure Methyloxyd *Gaultherinsäure*, so erhält die vorliegende Verbindung den Namen *Binitro-Gaultherinsäure*.

Binitro-gaultherinsaures Ammoniak. Dieses Salz wird durch Auflösen in der Wärme des vorhergehenden Productes in einem geringen Ueberschusse von Aetzammoniak, und Hinstellen zu langsamer Abkühlung dargestellt. Es scheidet sich aus der Lösung in gelben, durchsichtigen, in kaltem Wasser wenig, in siedendem sehr leicht löslichen Nadeln ab. Eine zu der Flüssigkeit gesetzte Säure scheidet die Binitro-Gaultherinsäure unverändert ab.

Bei der Analyse gab mir die Verbindung folgende Resultate:

I. 0,500 Grm. Substanz gaben 0,154 Wasser und 0,677 Kohlensäure.

II. 0,578 Grm. Substanz gaben 0,184 Wasser und 0,785 Kohlensäure.

III. 0,534 Grm. derselben Substanz gaben 72 Cubikcenti-

meter Stickstoff bei 11° Temperatur und 756 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen:

	I.	II.	III		Theorie.	
Kohlenstoff	36,92	37,02	—	C_{16}	1200,0	37,07
Wasserstoff	3,41	3,53	—	H_9	112,5	3,47
Stickstoff	—	—	16,02	N_3	525,0	16,21
Sauerstoff	—	—	—	O_{14}	1400,0	43,25
					3237,5	100,00.

Die rationelle Verbindung dieser Formel ist demnach:

$$C_{16}H_5N_2O_{13}, NH_3, HO.$$

Binitro-gaultherinsaures Silberoxyd. Diese Verbindung wird durch Mischen einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer sehr verdünnten Lösung des vorhergehenden Salzes dargestellt. Sie stellt ein schön gelbes Pulver dar, das dem chromsauren Bleioxyd gleicht. Sie wird durch Waschen mit destillirtem Wasser gereinigt und darauf im luftleeren Raume getrocknet.

I. 0,445 Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,139 Silber.

II. 0,500 Grm. derselben Substanz gaben 0,062 Wasser und 0,498 Kohlensäure.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.		Theorie.	
Kohlenstoff	27,15	—	C_{16}	1200,0	27,50
Wasserstoff	1,37	—	H_5	62,5	1,43
Silber	—	31,24	Ag	1350,0	30,94
Stickstoff	—	—	N_2	3500,0	8,02
Sauerstoff	—	—	O_{11}	1400,0	32,11
				4362,5	100,00.

Binitrosalicylsäure.

Das salicylsaure Methyloxyd löst sich in einer verdünnten Kalilösung auf, und wird, wie wir weiter oben sahen, aus dieser Lösung durch eine Mineralsäure unverändert wieder abgeschieden. Wendet man anstatt der verdünnten Kalilösung eine concentrirte Lauge an, so ist der Vorgang ein ganz anderer; in diesem Falle wird das binitrosalicylsaure Methyloxyd durch wenige Minuten lang fortgesetztes Sieden zersetzt, und man erhält als Product dieser Reaction ein wenig lösliches, prächtig rothes, in sternförmigen Gruppen krystallisirtes Salz von sammtähnlichem Aussehn. Dieses Salz wird durch Behandeln mit ver-

dünnter, siedender Salpetersäure gelb gefärbt, und bei Anwendung einer hinreichenden Menge Wassers vollständig aufgelöst. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich ein krystallinisches, schön gelbes Pulver ab, das dem chromsauren Bleioxyd ähnelt, und von mir lange Zeit als die Säure des rothen Kalisalzes, durch die Anwendung überschüssiger Salpetersäure abgeschieden, betrachtet wurde.

Das auf diese Weise erhaltene Pulver kann leicht durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigt werden, da es sich in demselben nur wenig löst. Dieses nach verschiedenen Methoden erhaltene Product zeigte mir stets dieselben Eigenschaften; die Analyse der verschiedenen, auf diese Art erhaltenen Proben gab mir fortwährend übereinstimmende Resultate, obgleich dieselben in keiner Weise auf das binitrosalicylsaure Methyloxyd bezogen werden konnten; ich war deshalb gezwungen, mit der Veröffentlichung dieser Untersuchung zu warten, bis sich die Anomalien, welche diese Substanz darbot, aufhellen liessen.

Der Kohlenstoff und Wasserstoff stimmten vollkommen mit der Zusammensetzung der Pikrinsäure überein, so dass ich anfänglich glaubte, dass die durch gegenseitige Einwirkung des binitrosalicylsauren Methyloxyds und des Kali's entstehende Verbindung isomer mit jener sei; ich überzeugte mich jedoch bald, dass meine Voraussetzung falsch war, denn die Stickstoffbestimmung zeigte mir, dass diese Verbindung 8 p. C. Stickstoff weniger enthielt als die Pikrinsäure; es würde auch schwierig gewesen sein, die Bildung einer mit der Pikrinsäure isomeren Verbindung unter diesen Umständen zu erklären.

Die aus den zahlreich ausgeführten und unter einander vollkommen stimmenden Analysen dieses Productes hervorgehenden Resultate zeigten zur Zusammensetzung des binitrosalicylsauren Methyloxydes, welches als Ausgangspunct diente, durchaus keine Beziehung; ich untersuchte, ob diese Substanz vielleicht nicht, wie ich annehmen zu müssen glaubte, da sie durch Behandeln des Kalisalzes mit verdünnter, siedender Salpetersäure erhalten worden war, eine freie Säure sei, sondern ob dieselbe nicht möglicher Weise Alkalien enthielte. Was mich zu letzterer Annahme bewog, war der Umstand, dass die Bichlor- und Bibromsalicylsäure mit Kali schwer lösliche Salze bildet, aus denen sich die Säure nur durch die stärksten Säuren abscheiden lässt. Die den genannten Verbin-

dungen entsprechende Binitrosalicylsäure konnte desshalb ähnliche Eigenschaften besitzen, der Versuch bestätigte meine Vermuthung. Das obenerwähnte, gelbe, krystallinische Pulver ist in der That nichts anderes als ein Kalisalz, das sich von dem rothen Salze nur dadurch unterscheidet, dass es zweimal weniger Kali enthält. Die weiter unten angeführten Analysen werden das so eben Gesagte bestätigen.

Behandelt man das rothe Salz anstatt mit verdünnter Salpetersäure mit höchst concentrirter Schwefelsäure, unter der Vorsicht, die Temperatur nicht über 50° zu steigern, so bildet sich schwefelsaures Kali und man erhält zu gleicher Zeit eine Substanz, welche durch kaltes Wasser gänzlich aus der schwefelsauren Flüssigkeit ausgeschieden wird.

Das gelbe Salz giebt bei gleicher Behandlung ein gleiches Resultat. Das Product ist in kaltem Wasser wenig, sehr leicht in siedendem Wasser löslich und scheidet sich aus der wässrigen Lösung in Gestalt seidenglänzender, Kaffein-ähnlicher Nadeln oder harter Prismen aus, je nachdem die Substanz durch Abkühlung oder durch freiwillige Verdunstung aus einer verdünnten Lösung herauskrystallisirt.

Diese Säure löst sich leicht in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei nicht sehr hoher Temperatur und sublimirt bei vorsichtigem Erwärmen ohne Veränderung. Mit Eisenoxydsalzen erzeugt sie eine kirschrothe Färbung, die nämlich, welche durch Indigsäure erzeugt wird, nur ist die Färbung nicht so intensiv. Concentrirte Salpetersäure wandelt sie schnell in der Siedehitze in Pikrinsäure um. Concentrirte Schwefelsäure löst sie schon bei niederer Temperatur auf, Wasser scheidet sie aus dieser Lösung unverändert ab. Erhitzt man das Gemenge bis auf 100° so geht eine Zersetzung vor sich, und man erhält eine kohlige Substanz; zu gleicher Zeit entwickelt sich viel schweflige Säure.

Diese Säure bildet mit Kali, Natron und Ammoniak schwer lösliche und krystallisirbare Salze, die meistens sehr schön gefärbt sind. Mit Bleioxyd und Silberoxyd erhält man ebenfalls sehr schwer lösliche Salze.

Bei der Analyse gab mir diese Verbindung folgende Resultate:

I. 0,500 Grm. einer ersten Darstellung gaben 0,083 Wasser und 0,674 Kohlensäure.

II. 0,462 Grm. derselben Substanz gaben 0,076 Wasser und 0,623 Kohlensäure.

III. 0,423 Grm. derselben Substanz gaben 43 Kubikcentim. Stickstoff bei 11° Temperatur und 761 Millimeter Barometerstand das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

IV. 0,495 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,084 Wasser und 0,670 Kohlensäure.

V. 0,465 Grm. derselben Substanz gaben 49 Kubikcentimeter Stickstoff bei 14° Temperatur und 756 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Zahlen gaben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	36,78	36,72	—	36,92	—
Wasserstoff	1,84	1,81	—	1,89	—
Stickstoff	—	—	12,15	—	12,35
Sauerstoff	—	—	—	—	—

und gaben die Formel:

$$C_{14}H_4N_2O_{14}$$

Die Theorie giebt:

C_{14}	1050	36,84
H_4	50	1,75
N_2	350	12,28
O_{14}	1400	49,13
	2850	100,00.

Dieses Product, dessen Formel auch durch

$$\begin{matrix} C_{14}H_4O_6 \\ (NO_4)_2 \end{matrix}$$

ausgedrückt werden könnte, unterscheidet sich von der Salicylsäure

$$C_{14}H_6O_6$$

nur dadurch, dass in letzterer zwei Aequivalente Wasserstoff durch zwei Aequivalente untersalpetersauren Dampf ersetzt worden sind. Zur Controle vorstehender Formel analysirte ich mehrere Salze dieser Säure, deren Entstehung aus dem salicylsauren Methyloxyd leicht dadurch erklärt wird, dass das Molekül des Methyloxydes durch ein Molekül Wasser ersetzt worden ist.

Die Binitrosalicylsäure bildet mit Kali zwei Salze, deren äussere Eigenschaften sehr verschieden sind; das eine derselben erscheint in Gestalt schön rother, atlasglänzender, sternförmig gruppirter Nadeln, das andere als gelbes, krystallinisches Pulver. Das erste ist ein zweibasisches, das zweite ein neutrales Salz.

Binitrosalicylsaures Kali. Rothes Salz. Dieses Salz wird, wie Oben angegeben, erhalten, wenn man in der Siedehitze eine concentrirte Kalilösung auf binitrosalicylsaures Methyloxyd einwirken lässt. Die Flüssigkeit nimmt eine intensiv rothbraune Färbung an, beim Erkalten setzen sich daraus schöne, rothe, sternförmig gruppirte Nadeln ab. Das Salz wird durch Pressen zwischen Fliesspapier und durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt. In so gereinigter Form erscheint es in Nadeln, die von einem gemeinschaftlichen Mittelpuncte ausgehen; die Farbe dieses Salzes ist die des zweifach-chromsauren Kalis. Auf glühenden Kohlen oder beim Erhitzen auf einem Blech detonirt es heftig. Durch fortgesetztes Sieden mit concentrirter Kalilösung scheint es vollständig zersetzt zu werden.

Dieses Salz gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,530 Grm. einer ersten Probe gaben 0,052 Wasser und 0,509 Kohlensäure.

II. 0,488 Grm. derselben Probe gaben 0,045 Grm. Wasser und 0,466 Kohlensäure.

III. 0,502 Grm. derselben Substanz gaben 39 Kubikcentimeter Stickstoff bei einer Temperatur von 15° und 755 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

IV. 0,500 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,048 Wasser und 0,481 Kohlensäure.

V. 0,487 Grm. der ersteren Substanz gaben 0,269 neutrales schwefelsaures Kali, entsprechend 0,145 Grm. Kali.

VI. 0,500 Grm. der zweiten Probe gaben 0,279 neutrales schwefelsaures Kali, entsprechend 0,151 Grm. Kali.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV	V.	VI.
Kohlenstoff	26,19	26,05	—	26,22	—	—
Wasserstoff	1,09	1,02	—	1,07	—	—
Stickstoff	—	—	9,05	—	—	—
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—
Kali	—	—	—	—	29,36	30,02

Drückt man die Zusammensetzung des Kalisalzes durch die Formel

$$C_{14}H_3N_2O_{13}, 2KO$$

aus, so giebt die Berechnung

C_{14}	1050,0	26,83
H_3	37,5	0,95
N_2	350,0	8,95
O_{13}	1300,0	33,22
2KO	1180,0	30,05
	3917,5	100,00.

Gelbes binitro-salicylsaures Kali. Dieses Salz wird durch Behandeln des vorhergehenden Salzes mit überschüssiger, verdünnter und siedender Salpetersäure erhalten; die Verbindung setzt sich beim Erkalten in Gestalt eines gelben, krystallinischen, in Wasser sehr wenig löslichen, in Alkohol und Aether unlöslichen Pulvers ab. Auf glühende Kohlen gebracht, detonirte es minder stark als das rothe. Behandelt man dieses Salz mit concentrirter Schwefelsäure bei einer Temperatur, die 40—50° nicht übersteigt, so löst sich die Verbindung unter vollständiger Abscheidung des Kalis auf, durch Zusatz von Wasser scheidet sich aus der Lösung die Binitrosalicylsäure in Gestalt krystallinischer Blättchen aus.

Bei der Analyse gab mir dieses Salz folgende Resultate:

I. 0,453 Grm. einer ersten Probe gaben 0,045 Wasser und 0,520 Kohlensäure.

II. 0,484 Grm. derselben Probe gaben 0,049 Wasser und 0,555 Kohlensäure.

III. 0,445 Grm. derselben Probe gaben 39 Kubikcentimeter Stickstoff bei 14° Temperatur und 754 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

IV. 0,504 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,058 Wasser und 0,578 Kohlensäure.

V. 0,500 Grm. desselben Productes gaben 45 Kubikcentimeter Stickstoff bei 18° und 761 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

VI. 0,520 Grm. einer dritten Probe gaben 0,057 Wasser und 0,600 Kohlensäure.

VII. 0,544 Grm. dieses Salze gaben 0,176 neutrales schwefelsaures Kali, entsprechend 0,095 Kali.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenstoff	31,30	31,26	—	31,27	—	31,46	—
Wasserstoff	1,10	1,12	—	1,27	—	1,21	—
Stickstoff	—	—	10,24	—	10,42	—	—
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	—
Kali	—	—	—	—	—	—	17,46

Drückt man die Zusammensetzung dieses Salzes durch die Formel

$$C_{14}H_3N_2O_{13}, KO$$

aus, so giebt die Berechnung

C_{14}	1050,0	31,58
H_3	37,5	1,13
N_2	350,0	10,53
O_{13}	1300,0	39 10
KO	590,0	17,66
	3327,5	100,00.

Binitrosalicylsaures Ammoniak. Die Binitrosalicylsäure löst sich leicht in Ammoniak auf, und setzt sich beim Abdampfen der Flüssigkeit in Gestalt kleiner, gelber Nadeln ab.

Bei der Analyse gab dieses Salz folgende Resultate:

I. 0,500 Grm. Substanz gaben 0,125 Wasser und 0,632 Kohlensäure.

II. 0,420 Grm. derselben Substanz gaben 63 Kubikcentimeter Stickstoff bei 16° Temperatur und 755 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen folgende Zahlen:

	I.	II.	Theorie.		
Kohlenstoff	34,46	—	C_{14}	1050,0	34,28
Wasserstoff	2,78	—	H_7	87,5	2,85
Stickstoff	—	17,38	N_3	525,0	17,14
Sauerstoff	—	—	O_{14}	1400,0	45,73
				3062,5	100,00.

Binitrosalicylsaurer Baryt. Die Binitrosalicylsäure giebt mit Barytwasser einen Niederschlag, der sich in Gestalt eines orangegelben Pulvers absetzt..

Binitrosalicylsaures Natron. Dieses Salz ist weit löslicher, als das entsprechende Kalisalz, und erscheint in Gestalt gelber, atlasähnlicher Flocken.

Binitrosalicylsaures Silberoxyd. Kohlensaures Silberoxyd löst sich in einer verdünnten, erwärmten Lösung von Binitrosalicylsäure; beim Erkalten der Flüssigkeit setzt sich das Salz in kleinen, krystallinischen Körnern ab.

Bei der Analyse gab mir diese Salz folgende Resultate:

I. 0,552 Grm. Substanz gaben 0,057 Wasser und 0,504 Kohlensäure.

II. 0,500 Grm. derselben Substanz gaben nach dem Glühen 0,160 Grm. metallisches Silber.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen folgende Zahlen:

	I.	II.		Theorie.	
Kohlenstoff	24,89	—	C_{14}	1050,0	25,07
Wasserstoff	1,14	—	H_5	37,5	0,89
Silber	—	32,00	Ag	1350,0	32,24
Stickstoff	—	—	N_2	350,0	8,36
Sauerstoff	—	—	O_{14}	1400,0	33,44
				4187,5	100,00.

Binitrosalicyläther. Die Binitrosalicylsäure verbindet sich äusserst leicht mit dem Aethyloxyd. Zur Darstellung dieses Aethers löst man die Säure in absolutem Alkohol, und leitet durch diese Auflösung, die man bis zum Sieden erhitzt, einen Strom von trocknem, chlorwasserstoffsaurem Gase. Wenn durch gelindes Sieden das Volumen der Flüssigkeit auf die Hälfte reducirt ist, setzt man Wasser hinzu; dadurch scheidet sich ein schweres Oel ab, das bald darauf fest wird. Das Product wird zu wiederholten Malen mit destillirtem Wasser gewaschen und dann in siedendem Alkohol gelöst; aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten und beim Abdampfen das Product in kleinen, glänzenden Tafeln aus, die dasselbe Ansehn, wie das binitrosalicylsaure Methyloxyd haben.

Diese Verbindung schmilzt bei ziemlich niederer Temperatur, und gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse von fasrigem Bruche. Hatte man die Säure einige Minuten lang geschmolzen, so bleibt die Masse lange Zeit flüssig, und nimmt beim Festwerden das Ansehn eines Harzes an.

Mit Kali, Natron und Ammoniak geht dieser Körper in krystallinische Verbindungen ein, welche denen des binitrosalicylsauren Methyloxydes analog sind. Durch Behandeln mit concentrirter Kalilauge zersetzt er sich, und es bildet sich von Neuem binitrosalicylsaures Kali.

Bei der Analyse gab mir diese Verbindung folgende Resultate.

I. 0,544 Grm. Substanz gaben 0,157 Wasser und 0,844 Kohlensäure.

II. 0,500 Grm. derselben Substanz gaben 0,145 Wasser und 0,772 Kohlensäure.

III. 0,488 Grm. derselben Substanz gaben 45 Kubikcentimeter Stickstoff bei 16° Temperatur und 759 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.		Theorie.	
Kohlenstoff	42,30	42,11	—	C_{16}	1350	42,19
Wasserstoff	3,21	3,20	—	H_8	100	3,12
Stickstoff	—	—	10,76	N_2	350	10,94
Sauerstoff	—	—	—	O_{14}	1400	43,75
					3200	100,00.

Weiter oben schon gab ich an, dass, wenn das durch die Einwirkung der salpeter-schwefelsauren Flüssigkeit auf das salicylsaure Methyloxyd entstehende Product, mit siedendem Alkohol behandelt wird, sich beim Erkalten gelbe Schuppen von salicylsaurem Methyloxyd absetzen. Beim Abdampfen der Mutterlauge scheidet sich eine krystallinische Substanz ab, die man durch Behandeln mit kleinen Mengen von kaltem Alkohol reinigt; das binitrosalicylsaure Methyloxyd löst sich nicht merklich auf, während der andere Körper sich leicht löst und sich durch freiwilliges Verdunsten aus der Lösung in gelben, durchsichtigen Tafeln ausscheidet, welche folgende Zusammensetzung haben:

I. 0,610 Grm. Substanz gaben 0,090 Wasser und 0,740 Kohlensäure.

II. 0,518 Grm. derselben Substanz gaben 0,075 Wasser und 0,625 Kohlensäure.

III. 0,500 Grm. derselben Substanz gaben 64,5 Kubikcentimeter Stickstoff bei 12° Temperatur und 754 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.		Theorie.	
Kohlenstoff	33,07	32,91	—	C_{16}	1200,0	33,45
Wasserstoff	1,63	1,60	—	H_5	62,5	1,74
Stickstoff	—	—	15,19	N_3	531,0	14,63
Sauerstoff	—	—	—	O_{18}	1800,0	50,18
					3593,5	100,00.

Dieses Product würde also nichts Anderes sein, als das ursprüngliche salicylsaure Methyloxyd, in welchem drei Aequivalente Wasserstoff durch drei Aequivalente untersalpetersauren Dampf ersetzt worden sind; es enthält aber stets eine gewisse Menge Pikrinsäure.

Einwirkung der rauchenden Salpetersäure und der salpeterschwefelsauren Flüssigkeit auf die Anissäure.

Die Anissäure löst sich bei gelinder Wärme leicht in rauchender Salpetersäure auf, Wasser fällt aus dieser sauren Flüssigkeit gelbe Flocken, welche nach dem Trocknen und Reinigen

ein Product mit allen Eigenschaften der Nitroanisylsäure geben.

Wenn man aber, anstatt auf die angegebene Weise zu verfahren, die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, so entwickelt sich Kohlensäure, und man erhält als Rückstand eine aus zwei verschiedenen Körpern bestehende Substanz, von denen der eine sich in Kali löst, und die Zusammensetzung der Pikrinsäure zeigt. Der zweite Körper löst sich in der alkalischen Flüssigkeit nicht, und selbst in siedendem Wasser kaum auf; er löst sich aber leicht in siedendem Alkohol und Aether, und scheidet sich aus diesen Flüssigkeiten in Gestalt langer, glänzender, blassgelber, bei 85—86° schmelzender Krystalle aus. Beim Erhitzen in einer verschlossenen Röhre, sublimirt diese Verbindung in zarten Nadeln.

Bei der Analyse gab mir dieser Körper folgende Resultate:

I. 0,500 Grm. Substanz gaben 0,135 Wasser und 0,775 Kohlensäure.

II. 0,503 Grm. desselben Productes gaben 0,139 Wasser und 0,777 Kohlensäure.

III. 0,388 Grm. derselben Substanz gaben 47 Kubikcentimeter Stickstoff bei 15° Temperatur und 762 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.		Theorie.	
Kohlenstoff	42,27	42,13	—	C_{14}	1050	42,35
Wasserstoff	2,99	3,06	—	H_6	75	3,02
Stickstoff	—	—	14,24	N_2	350	14,14
Sauerstoff	—	—	—	O_{10}	1000	40,49
					2475	100,00.

Dieser Körper hat demnach die Zusammensetzung des *Binitroanisols*, so wie alle Eigenschaften des letzteren, wie ich mich durch Vergleichung des Products mit dem durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf Anisöl erhaltenen überzeugte.

Durch Behandeln mit einer verdünnten und siedenden, wässrigen Kalilösung erleidet das Product keine Veränderung; concentrirte Kalilauge verändert es nur durch lange Zeit fortgesetztes Sieden. Eine weingeistige Kalilösung hingegen greift diese Substanz in der Siedehitze sehr schnell an, und giebt ein wenig lösliches, in langen, orangegelben Nadeln krystallisirendes Salz. Wenn dieses Salz mit Salpetersäure oder verdünnter Chlorwasser-

stoffsäure zersetzt wird, so erhält man eine in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leichter lösliche Substanz, welche sich aus den Lösungen beim Abdampfen in Gestalt röthlichgelber, länglicher Schuppen absetzt. Mit Kali, Natron, Ammoniak, Baryt bildet diese Säure lösliche, vollkommen gut krystallisirende Salze. Das Ammoniaksalz krystallisirt in langen Nadeln von schöner, gelber Farbe.

Bei der Analyse gab mir diese Verbindung folgende Resultate:

I. 0,600 Grm. Substanz gaben 0,113 Wasser und 0,859 Kohlensäure.

II. 0,480 Grm. derselben Substanz gaben 0,098 Wasser und 0,692 Kohlensäure.

III. 0,451 Grm. derselben Substanz gaben 58 Kubikcentimeter Stickstoff bei 15° Temperatur und 762 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	39,04	39,31	—
Wasserstoff	2,10	2,26	—
Stickstoff	—	—	15,10
Sauerstoff	—	—	—

Diese Zahlen gaben die Formel:

$$C_{12}H_4N_2O_{10}.$$

Die Theorie giebt:

C_{12}	900	39,13
H_4	50	2,17
N_2	350	15,21
O_{10}	1000	43,49
	2300	100,00.

Diese Formel ist demnach genau die *Nitrophenessäure* Laurent's.

Die vollkommene Isomerie des salicylsauren Methyloxydes mit der Anisylsäure musste mich nothwendigerweise veranlassen, die Einwirkung der salpeter-schwefelsauren Flüssigkeit auf letzteren Körper zu untersuchen. Wie man aber sehen wird, ist die hierbei stattfindende Einwirkung eine ganz andere.

Die Anisylsäure löste sich bei gelinder Wärme in der salpeter-schwefelsauren Flüssigkeit auf, ohne letztere zu färben. Durch gelindes Erhitzen über einigen glühenden Kohlen findet eine lebhafte Reaction statt, die von starker Gasentwickelung be-

gleitet ist, das Gas hat die Eigenschaften der Kohlensäure; fährt man bei mässigem Feuer fort zu erwärmen, bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt, so trennt sich letztere bei ruhigem Hinstellen in zwei Schichten; die obere derselben ist von ölartigem Ansehen; sie erstarrt beim Erkalten. Um das neugebildete Product abzuscheiden, wird die saure Flüssigkeit nach dem Erkalten mit einer grossen Menge Wasser verdünnt, dadurch scheidet sich sogleich ein schweres Oel ab, das bald nachher zu einer festen Masse von hellgelber Farbe erstarrt. Hatte man auf einen Theil Anisylsäure funfzehn Theile salpeter-schwefelsaure Flüssigkeit, aus gleichen Gewichtstheilen bestehend, angewendet, so ist die Reaction vollständig.

Das bei dieser Reaction entstehende Product ist in Wasser vollständig unlöslich, man kann es desshalb durch wiederholte Waschungen mit siedendem Wasser vollkommen von anhängender Schwefel- und Salpetersäure befreien. Alkohol löst diesen Körper ziemlich leicht in der Wärme auf, und scheidet ihn beim Erkalten zum grössten Theile wieder ab, weit leichter löst sich diese Substanz aber in einem Gemenge aus gleichen Theilen Alkohol und Aether; bei freiwilligem Verdunsten der Lösung scheidet sich aus derselben diese Substanz in Form schwach gelb gefärbter, sehr glänzender Tafeln ab. Löst man die Substanz in wasserfreiem Aether und stellt die Lösung zum langsamen Verdunsten bei Seite, so erhält man Krystalle, die braun-gelblich gefärbt sind, vielen Glanz haben, und die Gestalt rhombischer Tafeln zeigen. Diese Substanz schmilzt bei $58-60^{\circ}$ und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen ohne Veränderung. Concentrirte Salpetersäure löst sie in der Wärme unverändert auf, beim Erkalten scheidet sie sich aus der Lösung in Krystallen ab.

Bei der Analyse gab mir dieses Product folgende Resultate:

I. 0,600 Grm. Substanz gaben 0,115 Wasser und 0,760 Kohlensäure.

II. 0,499 Grm. derselben Substanz gaben 0,089 Wasser und 0,627 Kohlensäure.

III. 0,453 Grm. derselben Substanz gaben 66,5 Kubikcentimeter Stickstoff bei 15° Temperatur und 765 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

IV. 0,555 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,103 Wasser und 0,701 Kohlensäure.

V. 0,451 Grm. derselben Substanz gaben 0,087 Wasser und 0,571 Kohlensäure.

VI. 0,336 Grm. derselben Substanz gaben 49 Kubikcentimeter Stickstoff bei 12° Temperatur und 757 Millimeter Barometerstand.

VII. 0,500 Grm. derselben Probe gaben 0,097 Wasser und 0,632 Kohlensäure.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenstoff	34,54	34,19	—	34,45	34,52	—	34,47
Wasserstoff	2,12	1,97	—	2,06	2,14	—	2,15
Stickstoff	—	—	17,33	—	—	17,25	—
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	—

und führen zu der Formel:

$$C_{14}H_5N_3O_{14}.$$

Die Theorie giebt:

C_{14}	1050,0	34,56
H_5	62,5	2,05
N_3	531,0	17,28
O_{14}	1400,0	46,11
	3043,5	100,00.

Dieser Körper hat also die Zusammensetzung des *Trinitroanisols*. Die Formel desselben lässt sich auf folgende Weise ausdrücken:

$$\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ (NO_4)_3. \end{matrix}$$

Zum Beweise, dass das unter den erwähnten Umständen entstehende Product wirklich so constituirt sei, wie ich angegeben habe, liess ich salpeter-schwefelsaure Flüssigkeit auf reines Anisöl einwirken; ich erhielt dadurch eine Substanz, die hinsichtlich der Zusammensetzung und der Eigenschaften vollkommen mit der oben erhaltenen identisch war.

Beim Behandeln mit sehr verdünnter Kalilösung oder starker Ammoniakflüssigkeit löst sich das Trinitroanisol nicht auf, und erleidet selbst durch Erwärmen bis zur Siedehitze keine Veränderung; wendet man aber Kalilösung von mittlerer Stärke an, so wird das Trinitroanisol intensiv rothbraun gefärbt, und beim Sieden schon nach einigen Minuten zersetzt. Bei dieser Reaction bildet sich eine eigenthümliche, stickstoffhaltige Säure die mit Kali ein in Wasser kaum lösliches Salz giebt. Setzt man zum Rückstand eine solche Menge Wasser, dass das Kali-

salz in der Siedehitze vollkommen aufgelöst wird, so scheidet sich beim Erkalten das Salz in langen, kastanienbraunen Nadeln ab; bei sehr langsamem Erkalten können die Nadeln eine Länge von mehreren Centimetern erlangen.

Wenn das erwähnte Kalisalz mit verdünnter gewöhnlicher Salpetersäure behandelt wird, so nimmt die Salpetersäure das Kali hinweg, während sich zu gleicher Zeit eine in der Wärme in Wasser sehr lösliche Substanz ausscheidet, welche aus ihrer Lösung sich beim Erkalten in Gestalt sehr glänzender, gelber Nadeln absetzt. Die so erhaltene Säure lässt sich leicht durch wiederholtes Waschen mit destillirtem Wasser und durch nochmaliges Umkrystallisiren reinigen. Im reinen Zustande zeigte sie folgende Eigenschaften:

Sie ist in kaltem Wasser wenig, sehr leicht in siedendem löslich, und scheidet sich aus der Lösung beim Erkalten fast vollständig wieder ab. Alkohol und Aether lösen sie ebenfalls auf, aus der ätherischen Lösung scheidet sie sich bei freiwilliger Verdunstung, in Gestalt sehr kleiner, prismatischer, glänzender und harter Krystalle aus.

Rauchende Salpetersäure löst sie leicht auf, und scheint sie selbst in der Siedehitze nicht zu verändern.

Sie löst sich ferner in sehr verdünnter, siedender Kalilauge und bildet mit dem Kali ein Salz, das sich aus der erkalteten Flüssigkeit fast vollkommen ausscheidet; sie verbindet sich gleichfalls mit dem Natron, das entstehende Salz ist aber weit löslicher, als das entsprechende Kalisalz, und erscheint in Gestalt langer, goldgelber Nadeln. Mit Ammoniak giebt diese Säure ein in orangengelben, wenig löslichen Nadeln krystallisirendes Salz. Mit Strontian und mit Baryt erhält man gelbe Nadeln von seidenartigem Ansehen, welche sich schwer lösen.

Diese Säure löst gleichfalls das Silberoxyd auf; aus dieser Lösung scheidet sich bei langsamem Verdampfen das Salz in Gestalt feiner Nadeln von orangegelber Farbe aus.

Bei der Analyse gab mir das Product folgende Resultate:

I. 0,465 Grm. Substanz gaben 0,057 Wasser und 0,532 Kohlensäure.

II. 0,450 Grm. derselben Substanz gaben 0,048 Wasser und 0,519 Kohlensäure.

III. 0,397 Grm. derselben Substanz gaben 63 Kubikcenti-

meter Stickstoff bei 15° Temperatur und 755 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

IV. 0,353 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,045 Wasser und 0,404 Kohlensäure.

V. 0,455 Grm. derselben Substanz gaben 71 Kubikcentimeter Stickstoff bei 12° Temperatur und 761 Millimeter Barometerstand, das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

VI. 0,400 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,047 Wasser und 0,459 Kohlensäure.

Diese Resultate geben in 100 Theilen folgende Zahlen.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	31,20	31,45	—	31,21	—	31,29
Wasserstoff	1,36	1,19	—	1,40	—	1,30
Stickstoff	—	—	18,34	—	18,46	—
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—

und führen zu der Formel

$$C_{12}H_3N_3O_{14}$$

Die Theorie giebt:

C_{12}	900,0	31,44
H_3	37,5	1,31
N_3	531,0	18,34
O_{14}	1400,0	48,91
	2868,5	100,00.

Die Zusammensetzung ist also genau die der Pikrinsäure. Da sie sich aber von der genannten Säure durch die Krystallform, den Schmelzpunct, die Löslichkeit und die äusseren Charactere einiger ihrer Salze unterscheidet, so betrachte ich dieselbe als eine mit der Pikrinsäure isomere Verbindung, für welche ich den Namen *Pikranisylsäure* vorschlage.

Behufs der Atomgewichtsbestimmung analysirte ich einige ihrer Salze.

Pikranisylsaures Kali. Dieses Salz krystallisirt in langen, kastanienbraunen Nadeln, die, wenn dass Licht unter einem gewissen Winkel auffällt, metallischen Glanz zeigen.

I. 0,511 Grm. dieses Salzes gaben 0,167 wasserfreies, neutrales schwefelsaures Kali, entsprechend 0,090 Kali; daraus folgt für das Atomgewicht die Zahl 2759,8; die Berechnung giebt die Zahl 2750.

II. 0,650 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,212 neutrales schwefelsaures Kali, entsprechend 0,115 Kali; für das Atomgewicht der Säure folgt hieraus die Zahl 2745.

Pikranisylsaurer Baryt. Dieses Salz setzt sich bei langsamem Erkalten einer siedenden Lösung in Gestalt feiner, goldgelber Nadeln von seidenartigem Glanze und Ansehn ab.

0,625 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,244 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,1598 Baryt; daraus folgt für das Atomgewicht der Säure die Zahl 2765; die Berechnung giebt 2756.

Pikranisylsaures Ammoniak. Die Pikranisylsäure löst sich leicht in siedendem Ammoniak; aus dieser Lösung scheidet sich bei langsamem Erkalten das Salz in langen Nadeln aus, die zuweilen hellgelb mit einem Stich ins Orangegelbe gefärbt sind, zuweilen aber auch die schöne, rothe Färbung des zweifach-chromsauren Kalis zeigen. Eine neue Krystallisation reicht oft hin, um das Salz aus einer dieser Modificationen in die andere überzuführen.

I. 0,351 Grm. des gelben Salzes gaben 0,079 Wasser und 0,377 Kohlensäure.

II. 0,370 Grm. derselben Substanz gaben 72 Kubikcentimeter Stickstoff bei 15° Temperatur und 762 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

III. 0,432 Grm. des rothen Salzes gaben 0,095 Wasser und 0,465 Kohlensäure.

IV. 0,404 Grm. desselben Productes gaben 77 Kubikcentimeter Stickstoff bei 11° Temperatur und 762 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.		Theorie.	
Kohlenstoff	29,30	—	29,35	—	C_{12}	900	29,27
Wasserstoff	2,49	—	2,45	—	H_6	75	2,43
Stickstoff	—	22,86	—	22,89	N_4	708	22,76
Sauerstoff	—	—	—	—	O_{14}	1400	45,54
						3083	100,00.

Obgleich die Anisylsäure, welche mit der Salicylsäure homolog ist, mehr Stabilität als letztere besitzt, so scheint sie doch der energischen Einwirkung der rauchenden Salpetersäure und der schwefel-salpetersauren Flüssigkeit nicht besser widerstehen zu können, als die Salicylsäure. Von einem gewissen Puncte ab wird das ursprünglich bestehende Gleichgewicht gestört, ein Theil des Kohlenstoffs erleidet eine förmliche Verbrennung und verwandelt sich in Kohlensäure, während das zurückbleibende Product, das Anisol, ein weit beständigerer Körper, für den untersalpetersauren Dampf, eine um so grössere Menge Wasserstoff

eintauscht, je länger die Einwirkung fortgesetzt wurde. Zwischen der Salicylsäure und der Anisylsäure findet der vollständigste Parallelismus statt, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist:

Salicylreihe.

$C_{14}H_6O_6$, Salicylsäure.

$C_{14}H_6O_6 - 2CO_2 = C_{12}H_6O_2$, Phenol.

$C_{14}H_6O_6 + 2Cl = ClH + C_{14}\left.\begin{matrix}H_5\\Cl\end{matrix}\right\}O_9$, Chlorsalicylsäure

$C_{14}H_6O_6 + 2Br = BrH + C_{14}\left.\begin{matrix}H_5\\Br\end{matrix}\right\}O_6$, Bromsalicylsäure.

$C_{14}H_5O_6 + NO_5, HO = 2HO + C_{14}\left.\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_6$, Nitrosalicylsäure oder Indigosäure.

$C_{14}H_5O_6 + 2NO_5, HO = 2CO_2 + 4HO + C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}O_2$, Binitrophenol.

$C_{14}H_6O_6 + 3NO_5, HO = 2CO_2 + 6HO + C_{12}\left.\begin{matrix}H_3\\(NO_4)_3\end{matrix}\right\}O_2$, Trinitrophenol.

Anisylreihe.

$C_{16}H_8O_6$, Anisylsäure.

$C_{16}H_8O_6 - 2CO_2 = C_{14}H_8O_2$, Anisol.

$C_{19}H_8O_6 + 2Cl = ClH + C_{16}\left.\begin{matrix}H_7\\Cl\end{matrix}\right\}O_6$, Chloranisylsäure.

$C_{16}H_8O_6 + 2Br = BrH + C_{16}\left.\begin{matrix}H_7\\Br\end{matrix}\right\}O_6$, Bromanisylsäure.

$C_{16}H_8O_6 + NO_5, HO = 2HO + C_{16}\left.\begin{matrix}H_7\\NO_4\end{matrix}\right\}O_6$, Nitranisinsäure.

$C_{16}H_8O_6 + 2NO_5, HO = 2CO_2 + 4HO + C_{14}\left.\begin{matrix}H_6\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}O_2$, Binitroanisol.

$C_{16}H_8O_6 + 3NO_5, HO = 2CO_2 + 6HO + C_{14}\left.\begin{matrix}H_6\\(NO_4)_3\end{matrix}\right\}O_2$, Trinitroanisol.

Einwirkung der salpeter-schwefelsauren Flüssigkeit auf Benzoësäure.

Wenn man Benzoësäure mit concentrirter, oder besser noch, mit rauchender Salpetersäure behandelt, so tauscht diese Verbindung ein Aequivalent Wasserstoff gegen ein Aequivalent untersalpetersauren Dampf aus, und bildet die von Mulder entdeckte Nitrobenzoësäure. Wendet man die salpeter-

schwefelsaure Flüssigkeit an, und setzt man das Sieden ungefähr eine Stunde lang fort, so gelingt es, zwei Aequivalente untersalpetersauren Dampf zweien Aequivalenten Wasserstoff zu substituiren, und eine neue Verbindung zu bilden, die ich mit dem Namen *Binitrobenzoësäure* bezeichne.

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man die salpeterschwefelsaure Flüssigkeit bis auf 50—60° und bringt dann geschmolzene Benzoësäure in kleinen Portionen hinein; es findet sogleich Reaction statt, die sich durch schwache Gasentwickelung zu erkennen giebt; zu gleicher Zeit löst sich die Säure auf. Wenn die Lösung vor sich gegangen ist, erhitzt man gelinde, bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt, lässt erkalten, und setzt dann Wasser zu der sauren Flüssigkeit, es scheiden sich dadurch gelbliche Flocken ab, die durch's Waschen weiss werden. Wenn die Waschwässer nicht mehr sauer reagiren, presst man das feste Product zwischen Fliesspapier aus, und löst es darauf in siedendem Alkohol; aus der weingeistigen Lösung scheidet es sich beim Erkalten in Gestalt kleiner, sehr glänzender Krystalle aus. Durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man diesen Körper vollkommen rein. Wurde die Einwirkung der salpeter-schwefelsauren Flüssigkeit nicht lange genug fortgesetzt, so ist es nöthig, den Körper von Neuem einige Zeit lang mit dieser Säure zu kochen.

Auf diese Weise dargestellt, erscheint die Binitrobenzoësäure entweder in spiegelnden Schuppen, oder in glänzenden, kurzen Prismen, je nachdem man eine gesättigte, weingeistige Lösung schnell abkühlte, oder eine verdünnte, alkoholische Lösung der freiwilligen Verdunstung überliess. Diese Säure schmilzt schon bei niederer Temperatur. Bei gelindem Erhitzen sublimirt sie ohne Veränderung, und condensirt sich an den kalten Wänden des Sublimirgefässes in Gestalt feiner Nadeln. In der Kälte löst Wasser nur Spuren dieser Säure auf, in der Siedehitze löst sich etwas mehr. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sie sich in dünnen Nadeln wieder aus. Alkohol und Aether lösen sie besonders in der Wärme leicht auf.

Salpetersäure löst diese Säure in der Wärme in grosser Menge auf, aus der Lösung scheidet sie sich bei allmählichem Erkalten in kleinen, harten Krystallen aus.

Concentrirte Schwefelsäure löst sie ebenfalls bei gelinder Wärme, und zersetzt sie bei gesteigerter Temperatur.

Die Binitrobenzoësäure bildet mit Kali, Natron und Ammoniak lösliche und krystallisirbare Salze, die direct durch Sättigen der Säure mit den betreffenden Basen erhalten werden. Mit Blei- und Silberoxyd bildet sie wenig lösliche Salze, welche man durch doppelte Zersetzung erhält.

Bei der Analyse gab mir die Binitrobenzoësäure folgende Resultate:

I. 0,556 Grm. einer ersten Probe gaben 0,102 Wasser und 0,806 Kohlensäure.

II. 0,620 Grm. derselben Probe gaben 0,117 Wasser und 0,905 Kohlensäure.

III. 0,482 Grm. derselben Substanz gaben 54 Kubikcentimeter Stickstoff bei 14° Temperatur und 761 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

IV. 0,580 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,102 Wasser und 0,842 Kohlensäure.

V. 0,500 Grm. derselben Substanz gaben 57 Kubikcentimeter Stickstoff bei 12° Temperatur und 758 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

VI. 0,452 Grm. einer dritten Probe gaben 0,079 Wasser und 0,651 Kohlensäure.

VII. 0,500 Grm. desselben Products gaben 0,094 Wasser und 0,722 Kohlensäure.

Diese Resultate geben in 100 Theilen folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenstoff	39,53	39,80	—	39,60	—	39,27	39,38
Wasserstoff	2,03	2,09	—	1,95	—	1,94	2,08
Stickstoff	—	—	13,22	—	13,51	—	—
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	—

sie führen zu der Formel:

$$C_{14}H_4N_2O_{12} = C_{14}\left.\begin{matrix}H_4\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

Die Theorie giebt:

C_{14}	1050,0	39,56
H_4	50,0	1,88
N_2	354,0	13,34
O_{12}	1200,0	45,22
	2654,0	100,00.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes der Binitrobenzoësäure stellte ich das Silbersalz durch doppelte Zersetzung, mittelst salpetersaurem Silberoxyd und binitrobenzoësaurem Ammoniak dar;

der gut ausgewaschene Niederschlag ist schön weiss; ich trocknete denselben, vor dem Lichte geschützt, im luftleeren Raume.

0,470 Grm. dieser getrockneten Verbindung gaben beim Glühen 0,159 metallisches Silber, entsprechend 0,171 Silberoxyd; daraus ergiebt sich für das Atomgewicht der Binitrobenzoësäure die Zahl 2535,5.

Ein zweiter Versuch gab mir nachstehendes Resultat:

0,612 Grm. Silbersalz hinterliessen nach dem Glühen 0,206 metallisches Silber, entprechend 0,221 Silberoxyd; daraus ergiebt sich für das Atomgewicht der Säure die Zahl 2565,4.

Das Mittel aus beiden Versuchen giebt demnach 2550,4. Die Berechnung giebt die Zahl 2541,5, wenn man die wasserfreie Säure durch die Formel:

$$C_{14}H_3N_2O_{11}$$

ausdrückt.

Die Säure enthält also im freien Zustande ein Aequivalent Wasser an der Stelle des Aequivalentes Silberoxyd; die Formel derselben ist mithin:

$$C_{14}H_4N_2O_{12} = C_{14}H_3N_2O_{11} + HO.$$

Dieses neue Product ist demnach ein Derivat von der Benzoësäure, dadurch entstanden, dass zwei Moleküle Wasserstoff der Benzoësäure durch zwei Moleküle der Verbindung NO_4 ersetzt worden sind, denn:

$$C_{14}H_6O_4 + 2NO_5 = 2HO + C_{14}\left.\begin{matrix}H_4\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

Um vorstehende Formel zu controliren und dieselbe auf unwiderlegbare Weise festzustellen, stellte ich das Ammoniaksalz und den Aether der Binitrobenzoësäure dar; ich analysirte beide direct durch Verbrennen mit Kupferoxyd.

Das binitrobenzoësaure Ammoniak erhielt ich durch Lösen der Säure in Ammoniak und Verdampfen der Lösung; es scheidet sich in Form sehr feiner Nadeln ab, die nach dem Trocknen einen schönen Seidenglanz zeigen. Dieses Salz löst sich besonders beim Erwärmen leicht in Wasser.

Bei der Analyse desselben erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,574 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,163 Wasser und 0,767 Kohlensäure.

II. 0,500 Grm. derselben Substanz gaben 0,141 Wasser und 0,672 Kohlensäure.

III. 0,403 Grm. desselben Productes gaben 62 Kubikcentimeter Stickstoff bei 9° Temperatur und 760 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Resultate geben in 100 Theilen folgende Zahlen:

	I.	II.	III.		Theorie.	
Kohlenstoff	36,44	36,65	—	C_{14}	1050,0	36,68
Wasserstoff	3,15	3,13	—	H_7	87,5	3,06
Stickstoff	—	—	18,52	N_3	525,0	18,34
Sauerstoff	—	—	—	O_{12}	1200,0	41,92
					2862,5	100,00.

Der Binitrobenzoëäther wird leicht durch Lösen von Binitrobenzoësäure in concentrirtem und siedendem Alkohol bis zur Sättigung erhalten; nach Verlauf einiger Zeit scheidet sich ein Oel ab, dessen Menge durch Zusatz von Wasser zur alkoholischen Flüssigkeit noch vermehrt wird. Dieses Oel, das nach dem Erkalten fest wird, ist nichts anderes, als der fragliche Aether, mit einer kleinen Menge freier Säure verunreinigt; man befreit ihn von derselben durch Waschen mit ammoniakhaltigem Wasser. Der von Neuem mit destillirtem Wasser gewaschene Rückstand wird mit Alkohol behandelt, in welchem er sich in der Wärme löst; beim Erkalten scheidet er sich aus der Lösung in Form langer, sehr glänzender, kaum gelbgefärbter Nadeln ab. Mit concentrirter Kalilösung behandelt, wird dieser Aether vorzüglich schnell zersetzt, es erzeugt sich wieder Alkohol und Binitrobenzoësäure.

Bei der Analyse gab mir diese Verbindung folgende Resultate:

I. 0,425 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,134 Wasser und 0,697 Kohlensäure.

II. 0,394 Grm. derselben Substanz gaben 0,122 Wasser und 0,646 Kohlensäure.

III. 0,460 Grm. derselben Substanz gaben 46 Kubikcentimeter Stickstoff bei 16° Temperatur und 753 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

IV. 0,500 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,153 Wasser und 0,822 Kohlensäure.

Diese Resultate geben in 100 Theilen folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.		Theorie.	
Kohlenstoff	44,72	44,67	—	44,83	C_{18}	1350	45,00
Wasserstoff	3,49	3,44	—	3,39	H_8	100	3,33
Stickstoff	—	—	11,58	—	N_2	350	11,67
Sauerstoff	—	—	—	—	O_{12}	1200	40,00
						3000	100,00.

Einwirkung der rauchenden Salpetersäure und der salpeterschwefelsauren Flüssigkeit auf die Cuminsäure.

Die Cuminsäure löst sich unter Mitwirkung von gelinder Wärme in rauchender Salpetersäure auf; erhitzt man die Flüssigkeit bis zum Sieden, so entwickeln sich rothe Dämpfe, ohne dass ausserdem eine starke Einwirkung stattfindet. Wenn man nach mehreren Minuten lang fortgesetztem Sieden das Gemenge mit Wasser behandelt, so scheidet sich ein gelbes, schweres Oel ab, das bald darauf fest wird. Um dieses Product von der möglicherweise anhängenden Salpetersäure zu befreien, zerkleinert man es, wäscht dasselbe wiederholt mit destillirtem Wasser und lässt es dann aus Alkohol krystallisiren.

Auf diese Weise dargestellt, erscheint das Product in weissgelben Schuppen, die sich nicht in Wasser, hingegen leicht in Alkohol und Aether lösen. Es löst sich gleichfalls leicht in Kali, Natron und Ammoniak; mit diesen Basen bildet es krystallisirbare Salze.

Bei der Analyse gab mir dieses Product folgende Resultate:

I. 0,450 Grm. Substanz gaben 0,220 Wasser und 0,946 Kohlensäure.

II. 0,504 Grm. desselben Productes gaben 29 Kubikcentimeter Stickstoff bei 13° Temperatur und 758 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

III. 0,500 Grm. desselben Productes gaben 0,240 Wasser und 1,050 Kohlensäure.

Diese Resultate geben in 100 Theilen folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	57,33	—	27,32
Wasserstoff	5,42	—	5,33
Stickstoff	—	6,79	—
Sauerstoff	—	—	—

sie führen zu der Formel:

$$C_{20}H_{11}NO_8.$$

Die Theorie giebt:

C_{20}	1500,0	57,41
H_{11}	137,5	5,26
N	175,0	6,69
O_8	800,0	30,64
	2612,5	100,00.

Diese Säure, deren Formel man auch durch

$$C_{20}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\NO_4\end{matrix}\right\}O_4$$

ausdrücken könnte, unterscheidet sich also von der Cuminsäure dadurch, dass ein Molekül Wasserstoff durch ein Molekül untersalpetersauren Dampf ersetzt worden ist; ich bezeichne sie in Folge dessen mit dem Namen *Nitrocuminsäure*. Gerhardt und ich haben dieses Product schon in unserer Arbeit über das Römischkümmelöl betrachtet. Das Silbersalz stellte ich durch doppelte Zersetzung dar, indem ich salpetersaures Silberoxyd in eine Lösung von vollkommen reinem, nitrocuminsaurem Ammoniak goss. Das Salz ist blendend weiss; im leeren Raume getrocknet, hinterliess es nach dem Glühen 0,170 Grm. metallisches Silber von 0,500 Grm. angewendeter Substanz, diese Menge giebt für das Atomgewicht die Zahl 2512, bei Annahme obiger Formel würde die Berechnung 2500 geben.

Wenn man anstatt der Salpetersäure allein das Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure anwendet, so ist der Vorgang ein ganz anderer. Bringt man geschmolzene Cuminsäure in kleinen Mengen in das gelinde erhitzte Gemenge, so sieht man sie nach und nach verschwinden, ohne dass Gasentwickelung oder irgend eine heftige Reaction stattfände. Erhitzt man die Flüssigkeit bis zum Sieden, so entwickeln sich reichliche rothe Dämpfe, und es kommt bald ein Zeitpunct, wo die Flüssigkeit sich plötzlich trübt; diese Trübung rührt von einer Menge sehr glänzender, krystallinischer Blättchen her. Wenn man die Trübung bemerkt, so ist die Einwirkung beendigt; durch Zusatz von Schwefelsäure und Salpetersäure zur trüben Flüssigkeit wird zwar die Trübung verschwinden, dieselbe kehrt aber durch einige Zeit lang fortgesetztes Sieden von Neuem in allen Eigenschaften wieder. Nachdem dieses neue Product durch Waschen von der anhängenden Säure befreit worden ist, behandelt man dasselbe mit siedendem Alkohol; aus dieser Lösung scheidet es sich beim Erkalten in Gestalt glänzender Schuppen aus. Aether löst es ebenfalls leicht. Rauchende Salpetersäure scheint selbst in der Siedehitze ohne alle Einwirkung zu sein. Durch Behandeln mit Aetzammoniak, so wie mit concentrirten Kali- oder Natronlösungen löst sich dieses Product weder in der Kälte noch in der Wärme auf, und scheint sich weder mit diesen Ba-

sen verbinden zu können, noch dadurch in irgend einer Weise verändert zu werden.

Bei der Analyse gab mir dieser Körper folgende Zahlen:

I. 0,556 Grm. einer ersten Probe gaben 0,202 Wasser und 0,965 Kohlensäure.

II. 0,440 Grm. desselben Productes gaben 41 Kubikcentimeter Stickstoff bei 17° Temperatur und 763 Millimeter Barometerstand.

III. 0,500 Grm. desselben Products gaben 0,178 Wasser und 0,865 Kohlensäure.

IV. 0,476 Grm. desselben Products gaben 44 Kubikcentimeter Stickstoff bei 15° Temperatur und 758 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	47,33	—	47,20	—
Wasserstoff	4,03	—	3,96	—
Stickstoff	—	10,87	—	10,79
Sauerstoff	—	—	—	—

Sie stimmen mit der Formel

$$C_{20}H_{10}N_2O_{11}$$

Die Theorie giebt:

C_{20}	1500	47,25
H_{10}	125	3,93
N_2	350	11,93
O_{11}	1200	37,79
	3175	100,00.

Die Formel lässt sich auch durch:

$$C_{20}\left(\begin{matrix}H_{10}\\(NO_4)_2\end{matrix}\right)O_4$$

ausdrücken; daraus geht hervor, dass sich dieses Product von der Cuminsäure nur dadurch unterscheidet, dass zwei Moleküle Wasserstoff ausgetreten, und durch zwei Aequivalente untersalpetersauren Dampf ersetzt worden sind. Demzufolge wäre es passend, dieses Product mit dem Namen *Binitrocuminsäure* zu bezeichnen, obgleich es durchaus keine sauren Eigenschaften zeigt. Es muss desshalb als eine mit der Binitrocuminsäure metamere Verbindung betrachtet werden. Es ist bekannt, dass, wenn man in einer Verbindung den Wasserstoff durch untersalpetersauren Dampf ersetzt, die sauren Eigenschaften der erhaltenen Producte immer mehr und mehr hervortreten; als Beispiel führe ich noch

die Phenissäure und Pikrinsäure an, während in dem vorliegenden Falle gerade das Gegentheil bemerkt wird.

Einwirkung der rauchenden Salpetersäure und der salpeterschwefelsauren Flüssigkeit auf das Mesitylen.

Kane wurde bekanntlich durch seine Untersuchungen über das Aceton veranlasst, diesen Körper als einen Alkohol zu betrachten, der unter dem Einfluss von Körpern, die begierig Wasser an sich ziehen, zu Wasserdampf und zu einem Kohlenwasserstoff reducirt werden kann, welcher letztere in dieser Reihe dem ölbildenden Gase entspricht; er nannte diesen Kohlenwasserstoff Mesitylen. Kane erwähnt in seiner Abhandlung über die Derivate des Acetons, dass man durch Behandeln des Mesitylens mit Salpetersäure mehrere Producte enthält, unter denen sich auch das *Mesitaldehyd* und das *Nitromesitylen* befinden. Er betrachtet diese Körper als Derivate des Mesitylens, durch Substitution des Wasserstoffs durch Untersalpetersäure entstanden. Als ich Mesitylen mit rauchender Salpetersäure behandelte, erhielt ich eben so wie Kane, ein schweres Oel von braunrother Farbe, starkem und stechendem Geruche, das nichts Bestimmtes zeigte; anders verhält es sich, wenn man die Salpetersäure durch ein Gemenge von Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure ersetzt.

Bringt man z. B. eine gewisse Quantität dieses Gemenge in ein Cylinderglas, und lässt unter beständigem Umrühren tropfenweise chemisch reines Mesitylen hineinfallen, so scheidet sich bald eine weisse, feste, flockige Substanz ab, die nach dem Trocknen als eine verworrene Masse feiner Nadeln erscheint. Operirt man vorsichtig, so ist kaum eine merkliche Temperaturerhöhung zu bemerken. Wenn eine hinreichende Menge des neuen Productes gebildet worden ist, so verdünnt man die saure Flüssigkeit mit Wasser, bringt die feste Substanz auf ein Filter, und wäscht sie mit destillirtem Wasser, bis die Waschwässer nicht mehr sauer reagiren. Man trocknet darauf die Substanz durch Auspressen zwischen Fliesspapier, und behandelt sie dann mit Alkohol, der sie zwar in der Kälte nicht merklich löst, ihr aber die Substanz, welche sie gelbroth färbt, entzieht. Auf diese Weise dargestellt, ist dieses Product farblos und in feinen Nadeln krystallisirt. Um es vollkommen rein zu erhalten, kann

man diesen Körper bei gelinder Wärme sublimiren; man erhält ihn so blendend weiss, in Gestalt zarter, glänzender Nadeln. Diese Verbindung lässt sich auch in deutlichen, prismatischen Nadeln erhalten, wenn man tropfenweise Mesitylen in die salpeter-schwefelsaure Flüssigkeit giesst, bis letztere anfängt, sich zu trüben, und die Flüssigkeit darauf in eine sehr feuchte Atmosphäre bringt, das Product scheidet sich alsdann sehr langsam in deutlichen Krystallen ab.

Bei der Analyse gab mir dieses Product folgende Resultate:

I. 0,500 Grm. Substanz gaben 0,155 Wasser und 0,778 Kohlensäure.

II. 0,540 Grm. derselben Substanz gaben 0,170 Wasser und 0,837 Kohlensäure.

III. 0,416 Grm. desselben Productes gaben 58 Kubikcentimeter Stickstoff bei 13° Temperatur und 762 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

IV. 0,434 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,142 Wasser und 0,672 Kohlensäure.

Diese Resultate geben in 100 Theilen folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	42,43	42,29	—	42,26
Wasserstoff	3,44	3,49	—	3,61
Stickstoff	—	—	16,55	—
Sauerstoff	—	—	—	—

sie geben die Formel:

$$C_6H_3NO_4.$$

Die Theorie giebt:

C_6	450,0	42,35
H_3	37,5	3,53
N	175,0	16,47
O_4	400,0	37,65
	1062,5	100,00.

Schlüsse.

Aus vorstehenden Untersuchungen folgt, dass bei Anwendung eines Gemenges von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure:

1) die Schwefelsäure niemals, weder als solche, noch als schweflige Säure, als constituirender Bestandtheil in die neuen Verbindungen eingehe, welche durch das genannte Gemenge entstehen;

2) dass, wenn man mit gleichen Quantitäten rauchender Salpetersäure oder salpeter-schwefelsaurer Flüssigkeit arbeitet, und die Einwirkung gleiche Zeit dauern lässt, im zweiten Falle mehr Stickstoff und Sauerstoff fixirt wird, als in dem ersteren.

Es entsteht nun die Frage, auf welche Weise die Schwefelsäure in dem erwähnten Gemenge wirkt, und ob sie sich vielleicht des möglicherweise in der organischen Substanz enthaltenen Wassers bemächtigt. Die Erscheinungen sind aber dieselben, gleichviel ob man mit Producten von ternärer Zusammensetzung, die entweder Krystallwasser oder Verbindungswasser, wie die Holzfaser, Stärke, Zucker, Dextrin etc. enthalten, oder mit Kohlenwasserstoffen, wie Benzen, Benzoën, Naphthalin u. s. w. arbeitet. Dass der Stickstoff nicht als Salpetersäure, sondern als untersalpetersaurer Dampf in die Substanzen eintritt, scheint mir wenigstens bei den Kohlenwasserstoffen gewiss zu sein. Denn, lässt man rauchende Salpetersäure auf einen Kohlenwasserstoff

$$C_mH_n$$

einwirken, so lehrt die Analyse, dass die verschiedenen, bei dieser Reaction entstehenden Producte stets durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt werden können:

$C_mH_n - NO_4$ oder $C_mH_n - 2N_2O_8$ oder $C_mH_n - 3N_6O_{12}$.

Deshalb ist in den Verbindungen:

Nitrobenzid $C_{12}H_5NO_4$,
Nitrobenzoën $C_{14}H_7NO_4$,
Nitronaphthalin $C_{20}H_7NO_4$

augenscheinlich keine Salpetersäure NO_5 enthalten. Nach Analogie können wir annehmen, dass die Nitrobenzoësäure

$$C_{14}H_5NO_8,$$

und die Indigsäure (Nitrosalicylsäure)

$$C_{14}H_5NO_{10},$$

und eine grosse Anzahl ähnlicher Verbindungen eben so zusammengesetzt sind.

In Bezug auf die Schiessbaumwolle ist es leicht möglich, dass der Vorgang ein anderer ist, und dass diese merkwürdige Verbindung Salpetersäure enthält, welche auf die Wolle auf dieselbe Weise, wie ein Farbstoff oder ein Mordant fixirt ist; jedenfalls ist es gewiss, dass diese Substanz etwas verschiedene Eigen-

schaften von den Verbindungen zeigt, in welchen man die Fixirung der Verbindung NO_4 annehmen kann.

Wenn aber bei den letzteren Verbindungen ein Molekül Wasserstoff durch ein Molekül NO_4 ersetzt wird, so findet natürlicherweise Wasserbildung statt, denn:

$$C_mH_n + NO_5, HO = C_mH_2 - 1NO_4 + 2HO.$$

Dieses Wasser tritt also zu dem schon in der Salpetersäure enthaltenen, und strebt diese Säure zu verdünnen. Die höchst concentrirte Schwefelsäure, welche man mit der Salpetersäure mengt, würde demnach dazu dienen, dieses Wasser an sich zu ziehen, die Salpetersäure kann dann unverdünnt einwirken, so dass der nicht angewendete Theil seinerseits auf das zuerst gebildete Product einwirkt, und durch Substitution eine neue abgeleitete Verbindung erzeugt. Möglicherweise bildet sich aber auch zwischen der Salpetersäure und Schwefelsäure irgend eine eigenthümliche Verbindung, welche kräftiger einwirkt, als es die Salpetersäure allein thun würde.

Die erste Ursache dieser merkwürdigen Erscheinungen rührt jedenfalls von der Verbrennung eines Theiles des Wasserstoffs der organischen Substanz, durch eine äquivalente Menge des Sauerstoffs der Salpetersäure her; die letztere wird durch den Verlust eines Aequivalentes Sauerstoffs zu Untersalpetersäure, welche Verbindung weit stabiler ist; da diese Verbrennung auf das Gleichgewicht des Moleküls ohne Einfluss ist, so nimmt die Verbindung NO_4 die Stelle des als Wasser ausgeschiedenen Wasserstoffs ein, so dass die chemischen Eigenschaften der ursprünglichen Verbindung durch das Eintreten von NO_4 an die Stelle von H modificirt werden, obgleich die mechanische Gruppirung dieselbe geblieben ist.

Diese Resultate sind völlig denen vergleichbar, welche bei der gegenseitigen Einwirkung des Chlors und der organischen Substanzen stattfinden; die hierbei stattfindende Einwirkung beruht auf der Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff, wie schon von Chevreul in einem Artikel über *Substitution* geprüft wurde, die Haupterscheinung ist demnach die Verbrennung eines Theils des Wasserstoffs der organischen Substanz durch eine äquivalente Menge Chlor: die Substitution ist nur secundäres Phaenomen.

Wie dem auch sei, so sieht man, dass ein Gemenge von

Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure ein schätzbares Reagens ist, wenn man ein Maximum von untersalpetersaurem Dampf NO_4 in einer organischen Substanz fixiren will. Mit Hülfe dieser Flüssigkeit gelang es Pelouze und anderen Chemikern in der neuesten Zeit merkwürdige Verbindungen darzustellen, welche für die Praxis die wichtigsten Resultate zu liefern versprechen; vermittelst dieser Flüssigkeit verschaffte ich mir neue Verbindungen als Derivate einiger Reihen, mit denen ich mich wiederholt beschäftigt hatte, und konnte auf diese Weise einige Lücken ausfüllen, was mir durch Anwendung von Salpetersäure allein nicht gelungen war: ich nenne unter diesen Reihen die Salicyl- und Anisylreihen. Ich hoffe diese Untersuchung noch fortzusetzen.

LXVI.

Laurent's und Gerhardt's stöchiometrische Bezeichnungsweise.

Von

Ch. Gerhardt.

(Comptes rend. des travaux de chim. I. 1.)

Ich gebe in Folgendem die hauptsächlichsten Puncte der stöchiometrischen Bezeichnungsweise, welche Laurent und ich in unserem System angenommen haben. Unsere Methode scheint uns zugleich genauer und einfacher, als die dualistische zu sein. Uebrigens werden wir sorgfältig in unseren Abhandlungen beide Bezeichnungsweisen neben einander stellen, damit der Leser beide vergleichen, und leichter der Entwickelung neuer Theorien folgen könne. Die dualistischen Formeln, nach Berzelius' Bezeichnungsweise, sind an der Einklammerung ( ) kenntlich, während die unsrigen stets auf einer Zeile allein stehen werden.

Der numerische Werth unserer Symbole ist in Bezug auf die Metalloïde derselbe, wie in der Bezeichnungsweise von Berzelius, für die *Metalle* *) aber beträgt er nur die Hälfte. So

*) Ausser für Arsenik, Antimon, Wismuth und Uran, welche gleichen Werth wie bei Berzelius haben.

schreiben wir HO, SO_2, SO_3, PO_5, CO, CO_2 etc. Selbst HCl, HBr, NH_3 haben keinen verschiedenen Werth; in den metallischen Verbindungen aber gilt das Symbol des Metalles nur die Hälfte der Berzelius'schen Zahl.

Beispiele:

	Bezeichnungsweise von Berzelius.	Unsere Bezeichnungsweise.
Schwefelwasserstoff	H_2S	$S(H_2)$
Schwefelkalium	KS	$S(K_2)$
Chlorwasserstoff	H_2Cl	Cl(H)
Chlorkalium	KCl	Cl(K)
Schwefelsäure	SO_3, H_2O	$SO_4(H_2)$
Schwefelsaures Kali	SO_3, KO	$SO_4(K_2)$
Zweifach-schwefels. Kali	SO_3, KO + SO_3, H_2O	SO_4(HK)
Schwefels. Zinkoxyd-Kali	SO_3, KO + SO_3, ZnO	SO_4(ZnK)
Salpetersäure	N_2O_5, H_2O	NO_3(H)
Salpetersaures Kali	N_2O_5, KO	NO_3(K)

Der hauptsächlichste Unterschied besteht demnach in der Bezeichnungsweise der Salze, welche wir als Einheiten betrachten, in welchen das Metall gegen ein anderes Metall ausgetauscht werden kann, ohne dass sich dabei das Molekularsystem ändert. (Gewöhnlich setzen wir das Metall in Parenthese.) Demzufolge sind die eigentlichen Säuren (die Sauerstoffsäurehydrate und die Wasserstoffsäuren) Salze, in welchen das Metall durch Wasserstoff repräsentirt wird; die Oxyde, Sulfurete u. s. w. machen auf den Namen Salz mit demselben Rechte Anspruch, als die schwefel- und salpetersauren Salze. Die sogenannten wasserfreien Säuren sind für uns besondere Körper, die nur durch Fixation von Wasserelementen zu Säuren werden.

Wir nehmen ferner an, ***dass ein und derselbe Körper ein oder mehrere Aequivalente haben kann.*** Es ist bekannt, dass ein Element oft die Rolle von zwei oder mehreren anderen, sehr verschiedenen Elementen spielen kann, deshalb kann es vorkommen, dass jeder dieser verschiedenen Functionen auch verschiedene Gewichtsmengen des ersten Elementes entsprechen. Andererseits sieht man bisweilen, dass verschiedene Gewichtsmengen eines Metalles, wie z. B. des Eisens, Kupfers, Quecksilbers den Wasserstoff von Säuren ersetzen und Salze bilden, welche dasselbe Metall enthalten, aber verschiedene Eigenschaf-

ten zeigen. Nach unserer Ansicht haben daher auch die Metalle verschiedene Aequivalente.

Einige Beispiele mögen zum besseren Verständniss dieses wesentlichen Punctes unserer Lehre dienen.

Das schwefelsaure Eisenoxydul und das schwefelsaure Eisenoxyd sind zwei Salze, welche auf dieselbe Menge Schwefel und Sauerstoff, verschiedene Mengen Eisen enthalten. Drückt man durch S = 16 die Menge des Schwefels, durch O = 8 die Menge des Sauerstoffs, und durch Fe = 28 die Menge des Eisens aus, so hat man:

Schwefels. Eisenoxydul $SO_4Fe = SO_3, FeO$
Schwefels. Eisenoxyd $SO_4Fe^2_3 = {}_3SO_3, Fe_2O_3$ } nach Berzelius.

In dem schwefelsauren Eisenoxyd sind daher nur $\frac{2}{3}$ der in dem schwefelsauren Eisenoxydul enthaltenen Menge Eisen vorhanden, diese $\frac{2}{3}$ des Eisens sind aber aequivalent dem H, K, Na, Zn etc. mit demselben Rechte, wie dem Fe in den Eisenoxydulsalzen; da nun $\frac{2}{3}$ Fe in der Schwefelsäure H, oder in dem schwefelsauren Kali K, ersetzen, so erhält man ein Salz, welches, obgleich ein Neutralsalz, sich durch seine Eigenschaften von dem schwefelsauren Eisenoxydul unterscheidet, in welchem ein Fe gänzlich H, K, Na, Zn vertritt. Das Aequivalent Fe $\frac{2}{3}$ ertheilt demnach der Schwefelsäure Eigenschaften, die von denen des schwefelsauren Eisenoxyduls eben so verschieden, als von denen eines, jedes andere Metall enthaltenden, schwefelsauren Salzes sind.

Zweites Beispiel. In dem Quecksilberchlorür und in dem Quecksilberchlorid ist dieselbe Menge Chlor mit verschiedenen Mengen Quecksilber verbunden:

Quecksilberchlorür Hg_2Cl_2
Quecksilberchlorid $HgCl_2$ } nach Berzelius.

Hg_2 ist aber in den Quecksilberoxydulsalzen das Aequivalent von H, K, Na, Pb u. s. w. eben so gut wie Hg in den Quecksilberoxydsalzen. Das Quecksilber hat demnach nach unserer Theorie in Bezug auf andere Metalle zwei Aequivalente (Mercuricum und Mercurosum), die sich zu einander wie 1 : 2 verhalten, und welchen beiden verschiedene Eigenschaften zukommen.

Um anzuzeigen, dass in den Formeln Fe $\frac{2}{3}$, Hg_2 u. s. w. Aequivalente von H, K, Na u. s. w. ausdrücken, ersetzen wir oft die Coëfficienten durch eigenthümliche Zeichen: wir bedienen uns

zu diesem Zwecke der griechischen Buchstaben α, β, γ und δ, anstatt der Zahlen 2, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ u. s. w.

Es folgen nun die Aequivalente von Wasser in folgenden Salzen:

$\frac{2}{2} = \alpha$

Cu in den Kupferoxydsalzen. $Cu_{\frac{2}{2}}$ oder $Cu\alpha$
in den Kupferoxydulsalzen.

Hg in den Quecksilberoxydsalzen. $Hg_{\frac{2}{2}}$ oder $Hg\alpha$
in den Quecksilberoxydulsalzen.

$\frac{2}{3} = \beta$

Fe in den Eisenoxydulsalzen. $Fe\frac{2}{3}$ oder $Fe\beta$
in den Eisenoxydsalzen.

$Al\frac{2}{3}$ oder $Al\beta$
in den Thonerdesalzen.

Cr in den Chromoxydulsalzen. $Cr\frac{2}{3}$ oder $Cr\beta$
in den Chromoxydsalzen.

Mn in den Manganoxydulsalzen. $Mn\frac{2}{3}$ oder $Mn\beta$
in den Manganoxydsalzen.

$\frac{1}{2} = \gamma$

Sn in den Zinnoxydulsalzen. $Sn\frac{1}{2}$ oder $Sn\gamma$
in den Zinnoxydsalzen.

Pt in den Platinoxydulsalzen. $Pt\frac{1}{2}$ oder $Pt\gamma$
in den Platinoxydsalzen.

$\frac{1}{3} = \delta$

$Bi\frac{1}{3}$ oder $Bi\delta$ in den Wismuthoxydsalzen.
$Sb\frac{1}{3}$ oder $Sb\delta$ in den Antimonoxydsalzen.
$Au\frac{1}{3}$ oder $Au\delta$ in den Goldoxydsalzen.

Nach dieser Bezeichnungsweise werden nachstehende Salze bezeichnet:

Nach Berzelius.	Nach unserer Bezeichnungsweise.
Alaun	
$SO_3, KO + Al_2O_3, 3SO_3 + 24Aq.$	$SO_4(K\frac{1}{2}Al\beta\frac{1}{2}) + 6Aq.$
Schwefelsaures Kali	
SO_3, KO	$SO_4(K_2)$
Phosphorsaures Natron	
$P_2O_5, 2NaO, H_2O + 24Aq.$	$PO_4(NaH) + 12Aq.$
Zweifach-phosphorsaures Natron	
$P_2O_5, NaO, 2HO + 2Aq.$	$PO_4(NaH) + Aq.$

Nach Berzelius.	Nach unserer Bezeichnungsweise.
Phosphorsaures Bleioxyd	
$P_2O_5, 3PbO$	$PO_4(Pb_3)$
Phosphorsaure Thonerde	
$3P_2O_5, Al_2O_3$.	$PO_4(Al\beta_3)$.

Die Einfachheit unserer Bezeichnungsweise tritt besonders bei Salzen hervor, in denen mehrere Metalle vorkommen, wie in den natürlichen Silicaten.

Die Formel des Chlorits von Slatoust z. B. ist nach Berzelius:

$$3MgO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3 + 2(MgO, 4H_2O).$$

Wir schreiben dieselbe:

$$SiO_3(Al\beta\tfrac{3}{3}Mg\tfrac{5}{3}H\tfrac{4}{3});$$

diese Formel zeigt zugleich an, dass der Chlorit zu den Silicaten*) von der Formel

$$SiO_3(M_4)$$

gehört, denn $\frac{3}{3} + \frac{5}{3} + \frac{4}{3} = 4$.

Der Vorzug unserer Bezeichnungsweise besteht also hauptsächlich darin, dass man vermittelst derselben alle Salze derselben Gattung auf die nämliche Weise ausdrücken kann; jedes Symbol kommt in einer Formel nur einmal vor. *Wir bezeichnen* deshalb *ähnliche Verbindungen auf ähnliche Weise.*

Bei der Bezeichnungsweise organischer Substanzen ziehen wir die Volumina in Betracht, wenn es sich um Körper handelt, die sich unzersetzt verflüchtigen lassen; wir bezeichnen diese letzteren durch dieselbe Anzahl von Volumen, und die bestimmten davon abgeleiteten Verbindungen durch ähnliche Formeln. So bezeichnen wir die einbasischen Säuren durch die Menge, welche ein Aequivalent basischen H enthält, sie entspricht zwei Volumen Dampf. Diejenigen Derivate, welche sich nicht als Salze verhalten, werden durch die nämliche Anzahl von Volumen ausgedrückt; sind diese Derivate nicht flüchtig, so nehmen wir als Aequivalent diejenige Menge an, die durch ein Aequivalent der einbasischen Säure geliefert wird, oder welche ein Aequivalent dieser Säure giebt.

---

*) Die Kieselerde = SiO.

Beispiele.	Nach Berzelius.	Nach unserer Bezeichnungsweise.
Essigsäure	$C_4H_6O_3, H_2O$	$C_2H_3O_2(H)$
Essigsaures Kali	$C_4H_6O_3, KO$	$C_2H_3O_2(K)$
Essigsaures Eisenoxyd	$3C_4H_6O_3, Fe_2O_3$	$C_2H_3O_2(Fe\beta)$
Chloressigsäure	C_2O_3, C_2Cl_6, H_2O	$C_2Cl_3O_2(H)$
Chloressigsaures Kali	C_2O_3, C_2Cl_6, KO	$C_2Cl_3O_2(K)$
Chloressigs. Eisenoxyd	$3(C_2O_3, C_2Cl_6), Fe_2O_3$	$C_2Cl_3O_2(Fe\beta)$
Alkohol	C_2H_6O	C_2H_6O
Aldehyd	$C_4H_8O_2$	C_2H_4O
Oelbildendes Gas	CH_2	C_2H_4.

Die zweibasischen Säuren sind ohne Zersetzung nicht flüchtig, die allgemeine Regel hinsichtlich der Volumen findet deshalb auf dieselben keine Anwendung; diese Säuren geben aber bei ihrer Zersetzung flüchtige Anhydride. Wir nehmen alsdann zu der Formel diejenige Menge, welche zwei Volumen Anhydrid giebt. Demzufolge werden die zweibasischen Säuren mit basischem H_2 bezeichnet.

Beispiele.	Nach Berzelius.	Nach unserer Bezeichnungsweise.
Oxalsäure	C_2O_3, H_2O	$C_2O_4(H_2)$
Oxalsaures Kali	C_2O_3, KO	$C_2O_4(K_2)$
Zweifach-oxals. Kali	$C_2O_3, KO + C_2O_3, H_2O$	$C_2O_4(HK)$
Vierfach-oxalsaures Kali	$C_2O_3, KO + 3(C_2O_3, H_2O)$	$C_2O_4(H\frac{1}{2}K\frac{1}{2})$.

Eben so werden die dreibasischen Säuren mit basischem H_3 bezeichnet.

Beispiele.	Nach Berzelius.	Nach unserer Bezeichnungsweise.
Citronensäure	$3C_4H_4O_4, 2HO$	$C_6H_5O_7(H_3)$
Saures citronensaures Kali	$3C_4H_4O_4, KO, HO$	$C_6H_5O_7(KH_2)$
Anderes citronensaures Kali	$3C_4H_4O_4, 2KO$	$C_6H_5O_7(K_2H)$
Drittes citronensaures Kali	$C_{12}H_{10}O_{11}, 3KO$	$C_6H_5O_7(K_3)$.

Der Analogie wegen bezeichnen wir die Mineralsäuren mit H, H_2, H_3, je nachdem sie ein-, zwei- oder dreibasisch sind.

Die meisten Chemiker bezeichnen die organischen Substanzen mit Formeln, doppelt so gross als die unsrigen, aber alle diese Formeln lassen sich, wenn sie richtig sind, halbiren und nach unserer Methode bezeichnen.

Ich beendige diese Uebersicht mit einer Proportionszahlen-
tafel der hauptsächlichsten einfachen Körper:

		H = 1	O = 100.
H	Wasserstoff	1	6,25
Li	Lithium	6,4	40,16
B	Bor	10,8	67,50
C	Kohlenstoff	12	75,00
Mg	Mangnesium	12	75,00
Al	Aluminium	13,7	85,63
N	Stickstoff	14	87,50
Si	Silicium	14	87,50
O	Sauerstoff	16	100,00
Fl	Fluor	18,6	116,85
Ca	Calcium	20	125,00
Na	Natrium	23	143,75
Cr	Chrom	26	162,50
Fe	Eisen	28	175,00
Ma	Mangan	28	175,00
Ni	Nickel	29,6	185,00
Co	Kobalt	29,6	185,00
Cu	Kupfer	31,8	198,75
S	Schwefel	32	200,00
P	Phosphor	32	200,00
Zn	Zink	33	206,25
Cl	Chlor	35,5	221,87
K	Kalium	39	243,75
Sr	Strontiun	44	275,00
Cd	Cadmium	56	350,00
Sn	Zinn	59	368,75
Sb	Antimon	64,5	403,25
Ba	Baryum	68	425,00
As	Arsenik	75	468,50
Se	Selen	78,5	490,90
Br	Brom	80	500,00
W	Wolfram	96	600,00
Pt	Platin	99	618,75
Hg	Quecksilber	100	625,00
Pb	Blei	104	650,00
Ag	Silber	108	675,00
U	Uran	120	750,00
J	Jod	126	787,50
T	Tellur	128	800,00
Au	Gold	196	1225,00
Bi	Wismuth	210	1312,50

LXVII.

Ueber die Veränderungen der Weinsäure und Traubensäure in der Wärme.

Von

A. Laurent und ***Ch. Gerhardt.***

(Comptes rendus des travaux de chimie; Janvier 1849. 1.)

Wenn man nach Frémy Weinsäure unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln erhitzt, so verliert dieselbe ein Viertel ihres Verbindungswassers, das sie im krystallisirten Zustande enthält, und geht in eine neue Säure, die ***Tartralsäure*** ($C_8H_8O_{10} + 1\frac{1}{2}H_2O$) über. Diese Säure unterscheidet sich von der Weinsäure in allen ihren Eigenschaften; sie verbindet sich mit anderthalb Atomen Base zu Neutralsalzen ($C_8H_8O_{10} + 1\frac{1}{2}MO$). Wenn man die Tartralsäure weiter erhitzt, so verliert sie noch mehr Wasser und bildet eine Säure von der Formel ($C_8H_8O_{10} + H_2O$), welche Neutralsalze ($C_8H_8O_{10} + MO$) bildet. Frémy nannte diese Säure ***Tartrelsäure.*** Wird nach Frémy die Tartrelsäure erhitzt, so verliert sie alles Wasser und verwandelt sich in die wasserfreie ***Weinsäure*** ($C_8H_8O_{10}$).

Die Theorie Frémy's ist augenscheinlich auf Grahams Ideen bezüglich der verschiedenen Phosphorsäuren basirt; nach dieser Theorie ist der Körper ($C_8H_8O_{10}$) fähig, sich mit verschiedenen Wassermengen zu verbinden, und eben so viele durch ihre Sättigungscapacität verschiedene Säuren zu bilden. In dieser Theorie erzeugt die wasserfreie Weinsäure, indem sie sich mit Wasser verbindet, eine zweibasische Säure (die gewöhnliche Weinsäure, eine anderthalb basische Säure (die Tartralsäure) und eine einbasische Saure (die Tartrelsäure.)

Die in Folgendem beschriebenen Versuche führen aber zu ganz anderen Resultaten.

Metaweinsäure. Diese Modification wurde von den Chemikern, die sich mit der Untersuchung der Einwirkung der Wärme auf die Weinsäure beschäftigten, mit letzterer Säure verwechselt; sie bildet in der That ebenfalls krystallisirte Salze, die sich von den gewöhnlichen, weinsauren Salzen nur durch die Gestalt und grössere Löslichkeit unterscheiden.

Sie wird einfach durch Schmelzen der Weinsäure erhalten. Operirt man mit einer vorher fein gepulverten und im Wasserbade getrockneten Säure, so dass dieselbe kein hygroskopisches Wasser enthalten kann, so findet bei der Umwandlung kein Gewichtsverlust statt. Zu diesem Zwecke bringt man ungefähr ein Gramm in eine Röhre und diese dann in ein Oelbad, welches man nach und nach bis zum Schmelzen der Säure erhitzt; die Veränderung tritt in einigen Augenblicken zwischen 170—180° ein. Nach vollständigem Schmelzen nimmt man die Röhre aus dem Oelbade, da schon einige Grade über der angegebenen Temperatur die Säure Wasser zu verlieren beginnt.

Die Charactere der einfach geschmolzenen Säure sind folgende: sie ist gummiartig, durchscheinend und sehr zerfliesslich, mit Ammoniak und Kali giebt sie saure Salze von anderer Krystallform, als die entsprechenden zweifach-weinsauren Salze; ihre Lösung fällt Kalksalze nicht; mit Ammoniak gesättigt, fällt sie dieselben nur in concentrirter Lösung, und selbst dann nur nach Verlauf einiger Zeit; der Niederschlag ist in vielem Wasser löslich, und hat andere Form als das entsprechende weinsaure Salz.

Die glasartige Säure entglast sich bei gelindem und vorsichtigem Erhitzen und krystallisirt zum Theil.

Wir belegen diese Säure mit dem Namen *Metaweinsäure*. Sie ist nicht allein in der einfach geschmolzenen Weinsäure enthalten, wenn das Schmelzen längere Zeit fortgesetzt worden war. In letzterem Falle findet man alsdann eine Säure darin, deren Salze mit den sauren weinsauren Salzen isomer sind; das Kalksalz derselben ist syrupartig und nicht krystallisirbar, sehr löslich und gegen Pflanzenpigmente neutral, beim Sieden wird es sauer, und verwandelt sich in Metaweinsäure und in neutralen und krystallinischen, metaweinsauren Kalk. Wir bezeichnen diese zweite Modification mit dem Namen *Isoweinsäure*. Je nach der Dauer der Schmelzung der Weinsäure bildet sich eine grössere oder geringere Quantität derselben.

Ihre Bildung wurde durch folgenden Versuch nachgewiesen. Wir wogen genau 60 Grm. Weinsäure ab, setzten 2—3 Grm. Wasser hinzu und liessen dieselben in einem Probirkölbchen schmelzen, das Gewicht der Substanz wurde sorgfältig stets über 60 Grammen gehalten, indem von Zeit zu Zeit das verdampfende

Wasser ersetzt wurde. Die Substanz wurde auf diese Weise ungefähr eine Stunde lang geschmolzen erhalten. Nach dem Erkalten war sie klebrig, und zeigte alle Eigenschaften der Metaweinsäure; in sehr concentrirter Lösung mit einer geringen Menge Ammoniak behandelt, gestand sie zu einer Masse von bimetaweinsaurem Salze, in welcher sich durch das Mikroskop keine Spur zweifach-weinsauren Salzes erkennen liess; mit Ammoniak neutralisirt und mit essigsaurem Kalk versetzt, entstand anfänglich kein Niederschlag, obgleich beide Flüssigkeiten sehr concentrirt waren und erst nach Verlauf einiger Minuten setzte sich metaweinsaurer Kalk ab; es war dabei keine Spur weinsauren Salzes zu entdecken; die vom Niederschlage des zweifach-metaweinsauren Kalkes abgegossene Flüssigkeit gab durch Hineintröpfeln von Alkohol, ein etwas klebriges Salz, das sich im Wasser sehr leicht löste; dieses letztere enthält Isoweinsäure.

Ein anderer Theil der geschmolzenen Säure wurde mit Kreide bis zur völligen Neutralisation behandelt; die filtrirte Flüssigkeit war vollkommen neutral; bis zum Sieden erhitzt, wurde sie sehr sauer, und setzte Krystalle von metaweinsaurem Kalk ab; es war hier ebenfalls die Isoweinsäure, welche diese Reaction zeigte.

Dieser Versuch stellt also die Umwandlung der Weinsäure in Metaweinsäure und Isoweinsäure durch einfache Umkehrung der Moleküle fest; die Analyse der folgenden Salze setzen diesen Punct ausser allen Zweifel.

Metaweinsaures Ammoniak oder zweifach-metaweinsaures Ammoniak wird leicht erhalten, wenn man Ammoniak in nicht hinreichender Menge zu einer concentrirten Lösung einfach geschmolzener Weinsäure setzt: nach einigen Augenblicken bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, den man zuerst mit weingeisthaltigem Wasser und dann mit Alkohol wäscht.

Die Analyse dieses Salzes gab Zahlen, die genau mit der Zusammensetzung des zweifach-weinsauren Ammoniaks ($C_4H_4O_5$, $N_2H_8O + C_4H_4O_5$, H_2O), oder nach unserer Bezeichnungsweise:

$$C_8H_4\,(HAm)\,O_6\ ^*)$$

übereinstimmen.

---

*) $NH_4 = Am$.

Das zweifach-metaweinsaure Ammoniak lässt sich leicht von dem entsprechenden weinsauren Salze unterscheiden: das zweifach-metaweinsaure Salz fällt stets in Nadelgruppen, die in der Mitte etwas dicker sind, nieder, während das zweifach-weinsaure Salz in schönen, glänzenden Schuppen niederfällt, die schiefe Parallelogramme oder längliche sechsseitige Tafeln bilden. Man braucht beide Arten von Krystallen nur einmal unter dem Mikroskop gesehen zu haben, um sie nicht wieder zu verwechseln.

Das bimetaweinsaure Salz ist übrigens weit löslicher und fällt, bei einiger Verdünnung der Flüssigkeit nicht daraus nieder. Diese Auflöslichkeitsverschiedenheit bestimmten wir durch gleiche Gewichtsmengen dieser Salze, von denen eine jede für sich in der nämlichen Quantität Wasser bei gleicher Temperatur gelöst wurde; nach dem Erkalten beider Lösungen krystallisirte der grösste Theil des zweifach-weinsauren Salzes heraus, während das metaweinsaure noch ganz gelöst war.

Das Verhalten beider Salze zum Chlorcalcium gestattet ebenfalls keine Verwechselung. Das bimetaweinsaure Salz fällt das Kalksalz nicht, während das zweifach-weinsaure Kali es fällt; sättigt man das bimetaweinsaure Salz mit Ammoniak, so erhält man nur bei Anwendung sehr concentrirter Lösungen einen Niederschlag, und dieser aus metaweinsaurem Kalk bestehende, neutrale und krystallinische Niederschlag unterscheidet sich auch durch die Form von dem entsprechenden weinsauren Salze.

In lauem Wasser kann man das bimetaweinsaure Ammoniak ohne Veränderung umkrystallisiren; durch Sieden verwandelt es sich aber bald in Bitartrat. Das metaweinsaure Kali des *bimetaweinsauren Kali* hat dasselbe Aussehen, dieselben Reactionen und dieselbe Zusammensetzung wie das Ammoniaksalz ($C_4H_4O_5$, $KO + C_4H_4O_5$, H_2O) d. h.

$$C_4H_4\,(KH)O_6.$$

Neutralisirt man Metaweinsäure mit Kali und giesst zur Auflösung Alkohol, so fällt ein helles Oel nieder, das langsam in Gestalt des neutralen weinsauren Kalis krystallisirt; seine Auflösung giebt mit Kalksalzen einen Niederschlag in regulären Octaëdern von weinsaurem Kalk. Zwei ähnliche Versuche, um neutrales metaweinsaures Ammoniak zu erhalten, gaben das eine

Mal ein Salz mit den Eigenschaften eines weinsauren Salzes. Daraus folgt, dass die Alkalien die Metaweinsäure wieder in Weinsäure verwandeln können.

Der *neutrale* oder *zweibasisch metaweinsaure Kalk* ist löslicher als das entsprechende weinsaure Salz, und wird nicht sogleich aus einer verdünnten Lösung gefällt, wenn man neutrales metaweinsaures Ammoniak mit einem Kalksalze fällt; bei Anwendung von bimetaweinsaurem Salze entsteht gar kein Niederschlag; der bisweilen im ersten Augenblicke flockige Niederschlag wird nach einigen Sekunden körnig, und zeigt unter dem Mikroskop eine von dem weinsauren Salze ganz verschiedene Form. Letzterer erscheint fast immer in regulären Octaëdern, während das metaweinsaure Salz bald unregelmässige und linsenförmige Körner, bald kleine Prismen bildet, deren Enden nicht symmetrisch sind, das eine derselben ist abgerundet, während das andere gerade ist oder in einem stumpfen Winkel endigt. Es ist daher wahrscheinlich, dass der neutrale metaweinsaure Kalk hemiedrisch ist, und wie die weinsauren Salze auf das polarisirte Licht einwirkt *).

Das neutrale metaweinsaure Kali hat genau die Zusammensetzung des weinsauren ($C_4H_4O_5$, CaO), nämlich:

Krystallisirtes Salz	$C_4H_4(Ca_2)O_6 + 4$ Aq.
Bei 160° getrocknetes Salz	$C_4H_4(Ca_2)O_6 +$ Aq.
Bei 130° getrocknetes Salz	$C_4H_4(Ca_2)O_6$.

Einmal im krystallinischen Zustande löst sich das neutrale metaweinsaure Kali nur sehr schwierig in siedendem Wasser, und wandelt sich in weinsaures um; in kaltem Wasser aber löst es sich sehr leicht, wenn man dasselbe mit etwas Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure ansäuert; neutralisirt man darauf die Flüssigkeit mit Ammoniak, so sieht man nach einiger Zeit neutralen metaweinsauren Kalk sich von neuem absetzen, der sich durch seine Krystallform von dem entsprechenden weinsaurem Salze unterscheiden lässt.

Durch Auflösen des bei 220° getrockneten metaweinsauren Salzes in Chlorwasserstoffsäure und Fällen der Lösung mit

*) Pasteur theilt uns mit, dass die Metaweinsäure die Polarisationsebene in derselben Richtung wie die Weinsäure ablenkt.

Ammoniak, erhielten wir nur Octaëder aus weinsaurem Salze bestehend.

Bei 200 bis 220° getrockneter Brechweinstein gab, nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff, eine Flüssigkeit, die nach dem Neutralisiren mit Ammoniak, sich gegen Kalksalze wie ein metaweinsaures Salz verhielt. Bei einem zweiten Versuche, bei welchem die Flüssigkeit vierundzwanzig Stunden lang sich selbst überlassen geblieben war, erhielten wir nur die Weinsäurereaction.

Zweibasisch metaweinsaurer Baryt wird durch doppelte Zersetzung aus neutralem metaweinsaurem Ammoniak, in Gestalt von Kugeln erhalten, die aneinander zu haften scheinen. Eben so wie das entsprechende weinsaure Salz enthält dieses Salz bei 160° ein Aequivalent Krystallwasser ($C_4H_4O_5$, BaO + Aq),

$$C_4H_4\ (Ba_2)\ O_6 + Aq.$$

Isoweinsäure. Wenn man Weinsäure längere Zeit im geschmolzenen Zustande erhält, wie es bei dem oben angegebenen Versuche der Fall ist, so bildet sich ausser der Metaweinsäure, stets eine gewisse Menge Isoweinsäure, die durch ihr Kalksalz erkannt werden kann. Der tartralsaure Kalk Frémy's ist nichts anderes, als unser isoweinsaures Salz; das von dem genannten Chemiker analysirte Salz konnte aber nicht rein sein, wie wir uns selbst bei genauer Befolgung seiner Methode überzeugten. Dasselbe gilt von dem tartralsauren Baryt und Bleioxyd.

Will man nur isoweinsauren Kalk in Wasser gelöst haben und beabsichtigt man nicht, dieses Salz chemisch rein darzustellen, so braucht man nur Frémy's Verfahren zu befolgen, nach welchem man Weinsäure einige Zeit lang über ihren Schmelzpunct erhitzt, so dass sie siedet, aber sich nicht aufbläht, und das erhaltene Product mit kohlensaurem Kalk sättigt. In Wasser gelöst und mit Kreide behandelt, giebt dieses Product eine pechartige und unlösliche Masse (tartryl- und tartralsauren Kalk) und ein sehr lösliches, gegen Pflanzenfarben indifferentes Salz. Die Lösung dieses letzteren enthält auch metaweinsaures Salz; fällt man daher die Lösung durch Alkohol, wie es Frémy vorschreibt, so wird das metaweinsaure Salz mit dem isoweinsauren gefällt. Daher rühren die von Frémy bei der Analyse des tartralsauren Kalkes und Baryts erhaltenen, fehlerhaften Resultate.

Von der Gegenwart der Metaweinsäure in Frémy's Tartralsäure kann man sich leicht dadurch überzeugen, dass man zu der concentrirten Lösung derselben einige Tropfen Ammoniak setzt; nach einigen Secunden scheidet sich zweifach-metaweinsaures Ammoniak in Nadeln ab.

Den isoweinsauren Kalk stellten wir rein vermittelst der Isotartrinsäure (löslichen, wasserfreien Weinsäure) dar, welche man leicht durch Erhitzen der Weinsäure bis zum Aufblähen erhält. Dieses Product wird in kaltem Wasser gelöst und mit Ammoniak gesättigt, ein geringer Ueberschuss des letzteren ist ohne Nachtheil. Nach geschehener Sättigung giesst man die Flüssigkeit in eine concentrirte Lösung von essigsaurem Kalk; die Flüssigkeiten bleiben vollkommen hell. Darauf giesst man in das Gemenge tropfenweise Alkohol und rührt gut um, um den klebrigen Niederschlag zu vereinigen, der sich am Boden in Form eines dicken, durchsichtigen und kaum gefärbten Oeles ansammelt. Es muss vermieden werden, zu viel Alkohol auf einmal in das Gemenge zu giessen: das isoweinsaure Salz würde sich sonst in Flocken ausscheiden, die sich nicht vereinigen lassen, und durch Waschen auf einem Filter gereinigt werden müssten, wodurch ein Theil des Salzes zersetzt werden würde. Hat man eine hinreichende Menge isoweinsaures Salz gefällt (wir fällen nie mehr, als die zur Analyse nothwendige Menge), so giesst man die überstehende Flüssigkeit ab, und setzt zu dem Niederschlag, unter fortwährendem Rühren mit dem Glasstab, Alkohol; nach einigen Augenblicken, wird derselbe plötzlich fest und krystallinisch. Diese Krystallisation ist aber nur scheinbar und das Product zeigt unter dem Mikroskop keine regelmässige Form. Es wird mit dem Glasstab zerdrückt, zwei bis drei Mal mit Alkohol abgespült und endlich auf Papier ausgebreitet. In diesem Zustande ist es zur Analyse vollkommen geschickt, und braucht nur noch im Luftbade getrocknet zu werden. Es löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, und giebt eine gegen Pflanzenfarben völlig indifferente Lösung. Das Wesentlichste bei dieser Methode ist, schnell zu operiren, einige Minuten sind zur Darstellung einer zur Analyse erforderlichen Menge hinreichend.

Bei 160° getrocknet enthält dieses Salz ($C_4H_4O_5$, CaO $+ C_4H_4O_5$, H_2O),

oder:

$$C_4H_5(Ca)O_6,$$

es hat folglich dieselbe Zusammensetzung wie der zweifach-weinsaure Kalk. Erhitzt man die wässrige Lösung dieses Salzes bis zum Sieden, so wird sie sauer und setzt Krystalle von neutralem metaweinsaurem Kalk ab, denn:

$$2C_4H_5CaO_6 = C_4H_6O_6 + C_4H_4Ca_2O_6.$$

Das bei 150° getrocknete Salz löst sich sehr leicht in Wasser auf, und lässt kaum eine Spur von metaweinsaurem Salz zurück. Es ist in Alkohol gänzlich unlöslich, und wird durch denselben aus seiner wässrigen Lösung in sehr voluminösen, weissen Flocken gefällt; die auf einem Filter gesammelten Flocken trocknen an der Luft nur sehr schwierig, und geben einen klebrigen Rückstand, der zum Theil zersetzt ist, da er Lackmus röthet.

Die wässrige Lösung des isoweinsauren Kalkes fällt salpetersaures Silberoxyd weiss, der Niederschlag ist in vielem Wasser löslich, essigsaures Bleioxyd wird weiss und unlöslich gefällt.

Isoweinsaures Kali wird als Oel gefällt, wenn man zu einer weingeistigen Kalilösung Isotartrinsäure in der Kälte setzt, so dass erstere in geringem Ueberschuss vorhanden bleibt, das Oel braucht dann nur noch mit Alkohol gewaschen zu werden, um es vollkommen rein zu haben. Es ist nicht krystallisirbar und zerfliesslich. Setzt man das syrupartige Salz der Einwirkung gelinder Wärme aus, so verwandelt es sich nach und nach und zum Theil in bimetaweinsaures Salz. Es enthält ($C_4H_4O_5$, $KO + C_4H_4O_5$, H_2O), d. h.:

$$C_4H_5(K)O_6.$$

Es ist bemerkenswerth, dass sich dieses Salz, dessen Zusammensetzung der eines sauren weinsauren Salzes entspricht, selbst bei Gegenwart von überschüssigem Kali bildet.

Isoweinsaures Ammoniak ist ein zerfliessliches Salz, das man auf dieselbe Weise erhält. Wenn man dieses syrupartige Salz gelind erhitzt, so wird es allmählig fest und verwandelt sich in krystallinisches Bimetatartrat, ohne Ammoniak zu entwickeln. Daraus folgt, dass neutrales isoweinsaures Ammoniak und bimetaweinsaures Ammoniak isomer sind.

Wenn man eine Lösung von isoweinsaurem Ammoniak mit essig- oder schwefelsaurem Kupferoxyd mengt, so bildet sich

kein Niederschlag; durch Alkohol fällt aber daraus ein klebriges Salz von grüner Farbe nieder, das man zur Analyse geeignet auf dieselbe Weise wie das Kalksalz erhält.

Das isoweinsaure Kupferoxyd besteht aus:

$$C_4H_5(Cu)O_6.$$

Isotartrinsäure (acide isotartridique). Das von Braconnot mittelst Kreide und geschmolzener Weinsäure erhaltene pechartige Kalksalz wird durch eine Säure gebildet, welche Frémy *Tartrelsäure* nannte; derselbe Chemiker betrachtet sie bestehend aus $(C_8H_8O_{10} + H_2O)$; sie ist sehr löslich und zerfliesslich und soll sich unter Verlust von H_2O, in nicht in Wasser lösliche, wasserfreie Weinsäure umwandeln.

Auch in Bezug auf diesen Punct stimmen wir mit Frémy nicht überein. Unseren Versuchen zufolge, deren Details wir hier nicht anführen wollen, ist die Tartrelsäure isomer mit der unlöslichen, wasserfreien Weinsäure *(tartride normal)*; in letzteren Zustand geht sie nicht unter Wasserabgabe, sondern nur durch einfache Veränderung der Molekulargruppirung über. Diese Umwandelung findet bei derselben Temperatur (bei 180°) statt, bei welcher sich die lösliche Modification erzeugt; die letztere wird also durch nochmaliges Erhitzen unlöslich.

Die Isotartrinsäure giebt leicht Salze, wenn man sie in Lösungen von essigsauren Salzen giesst, mit den Alkalien aber giebt sie sogleich isoweinsaure Salze. Diese Metamorphose erklärt sich leicht, da die isotartrinsauren Salze die Elemente der isoweinsauren, minus 1 Aeq. Wasser enthalten:

$$C_4H_4O_5 + OKH = C_4H_5KO_6$$

Isotartrinsäure Isotartrat.

Die Lösung der Isotartrinsäure trübt Kalkwasser, und fällt die Lösungen von essigsaurem Kalk und Baryt in syrupartiger Gestalt, in einer Lösung von salpetersaurem Baryt entsteht aber kein Niederschlag.

Da Frémy die Vorsichtsmassregeln zur Darstellung des tartrelsauren Kalkes nicht angegeben hatte, so waren die anfänglich von uns bei der Analyse erhaltenen Resultate nicht übereinstimmend; letzteres hatte darin seinen Grund, dass das flockige Salz eben so wenig wie das in dieser Gestalt gefällte Isotartrat, das Waschen mit Alkohol verträgt, und dass man dadurch oft saure Salze erhält.

Um daher den tartrelsauren Kalk, oder nach unserer Bezeichnungsweise, den isotartrinsauren Kalk rein zu erhalten, muss man hauptsächlich überschüssige Säure vermeiden, und die oben bei Gelegenheit des analogen, syrupartigen, isoweinsauren Salzes angegebenen Vorsichtsmassregeln beobachten. Man bereitet eine concentrirte Lösung von Isotartrinsäure, und lässt dieselbe tropfenweise in eine concentrirte Lösung von essigsaurem Kalk oder von Chlorcalcium, die man etwas im Ueberschuss hält, fallen und rührt fortwährend mit einem Glasstabe um; die Flüssigkeit wird abgegossen, und der Niederschlag schnell mit Alkohol gewaschen. Der anfangs syrupartige Niederschlag wird unter dem Einflusse des Alkohols in wenig Augenblicken fest, genau so wie es bei dem isoweinsauren Salze der Fall ist. Während aber das letztere sehr löslich in Wasser ist, verhält sich das isotartrinsaure Salz ganz unlöslich. Diese Unlöslichkeit des isotartrinsauren Kalkes ist so bedeutend, dass ein Tropfen Isotartrinsäure eine sehr verdünnte Lösung von essigsaurem Kalk selbst dann noch trübt, wenn sie durch weinsaures Ammoniak nicht mehr gefällt wird.

Die Formel des isotartrinsauren Kalkes ist:

$$C_4H_3(Ca)O_5;$$

diese Formel ist gleich der des isoweinsauren Salzes, minus 1 Aeq. Wasser.

Die isotartrinsauren Salze des Baryts, Strontians und Bleioxydes fanden wir ähnlich zusammengesetzt:

$$C_4H_3(Ba)O_5,$$
$$C_4H_3(Sr)O_5,$$
$$C_4H_3(Pb)O_5.$$

Die Umwandlung der Isotartrinsäure in ein isoweinsaures Salz ist insofern interessant, als sie uns die Erhaltung der Sättigungscapacität einer Säure, ungeachtet der Assimilation der Wasserelemente zeigt; diese Säure hat genau die Zusammensetzung der angeblich wasserfreien Weinsäure, so dass man durch den Dualismus zu der Folgerung kommt, dass die wasserfreie Weinsäure zu gleicher Zeit wasserfrei und ein Säurehydrat sei.

Liegt hierin nicht ein schlagender Beweis für die Unhaltbarkeit der dualistischen Lehren, wenn sie in dem sogenannten Hydratwasser den Grund der Sättigungscapacität der Säuren suchen?

Das Tartrinsystem scheint übrigens eben so wie das System der Weinsäure zweibasische isomere Verbindungen bilden zu können; man würde dann haben:

System der Weinsäure *(Système tartrate.)*	Zweibasische Salze, Weinsäure Salze Traubensaure Salze Metaweinsaure Salze	$C_4H_4O_6(M_2)$
	Einbasische Salze, Isoweinsaure Salze	$C_4H_5O_6(M)$
Tartrinsystem *(Système tartride.)*	Zweibasische Salze, Unbekannt	$C_4H_2O_5(M_2)$
	Einbasische Salze, Isotartrinsaure Salze.	$C_4H_3O_5(M)$

Wir fanden ferner, dass beim Erhitzen der wasserfreien Isotartrinsäure mit Bleiglätte sich eine Wassermenge ausscheidet, welche der ziemlich entspricht, die nothwendig sein würde, um

$$C_4H_4O_5 \text{ in } C_4H_2Pb_2O_5$$

zu verwandeln.

Die Zusammensetzung des bei 220° getrockneten Brechweinsteins stimmt mit der Zusammensetzung zweibasischer Tartride ebenfalls, denn man hat*):

Bei 100° getrockneten Brechweinstein.	Bei 220° getrockneten Brechweinstein.
$C_4H_4O_5(KSbO)$	$C_4H_2O_6(KSbO)$.

Die Paraweinsäure oder Traubensäure. Nach Frémy wird die Traubensäure durch die Wärme eben so verändert wie die Weinsäure und soll Säuren bilden, deren Salze dieselbe Zusammensetzung wie die tartral- und tartrelsauren Salze zeigen.

Wir bestätigen, dass die getrocknete Traubensäure sich wie die Weinsäure, ohne Wasser zu verlieren, verändern kann. Das Kalksalz der veränderten Säure ist unter dem Mikroskop leicht von dem nicht veränderten traubensauren Salze zu unterscheiden; das erste besteht aus schiefwinkligen Parallelogrammen, während das nicht veränderte traubensaure Salz in Tafeln aus zwei Rechtecken bestehend erhalten wird, deren Enden nicht symmetrisch abgestumpf tsind.

Bei 160° getrocknet hat das veränderte traubensaure Salz dieselbe Zusammensetzung wie die entsprechende metaweinsaure Verbindung.

*) SbO (Antimonyl) ersetzt H, wie es in den Uransalzen der Fall ist. Um sich diese Substitutionsweise erklären zu können, muss man sich erinnern, dass das Antimonoxyd Sb_2O_3 ist, $Sb_2O_3 = (SbO)_2O$, analog H_2O.

LXVIII.
Ueber das Peucedanin.

Von
Dr. ***Ferdinand Bothe.***

Das Peucedanin wurde zuerst von Schlatter aus der Wurzel des ***Peucedanum officinale*** dargestellt und seinen Eigenschaften nach beschrieben*), später aber von Erdmann**) analysirt, dem wir die nähere Kenntniss desselben verdanken.

Der Schwierigkeiten, die sich der Darstellung eines reinen Peucedanin entgegensetzen, ist schon von Schlatter und Erdmann gedacht worden; man erhält zwar dasselbe direct aus dem alkoholischen Auszug der Wurzel, allein stets ist es gemengt mit einer braunen, gummiharzähnlichen Masse, von der man es nur schwierig zu trennen vermag. Nach vielen Versuchen stellte sich als die beste Methode der Darstellung und Reinigung folgende heraus: die möglichst zerkleinerte Wurzel wird mit concentrirtem Alkohol (90%) einige Stunden in Berührung gelassen, und hierauf mit der Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Die filtrirte Flüssigkeit liefert nach geringem Abdampfen Krystalle von Peucedanin, die man durch sehr verdünnten, kalten Alkohol, in dem das Peucedanin sehr schwer löslich ist, von der braunen Harzmasse befreit. Die aus späteren Auszügen erhaltene Krystallmasse enthält weit mehr der schmierigen Masse, als der erste und man thut wohl, nicht sämmtliche Auszugsflüssigkeiten gleichzeitig zu behandeln. Wendet man zum ersten Auszug einen verdünnten Alkohol an, so ist die Gesammtausbeute nie so bedeutend, als durch das angegebene Verfahren, ein Umstand, der die Hypothese unterstützt, dass Peucedanin aus der Harzmasse entsteht oder in dieselbe übergeht. Den Antheil Peucedanin, den die letzten Harzmengen enthalten, kann man noch gewinnen, wenn man die heisse, alkoholische Lösung so lange mit Wasser verdünnt, als die entstehende Trübung noch durch Umrühren und Erwärmen zum Verschwinden kommt; aus der abgekühlten Flüssigkeit scheiden sich nach langem Stehen noch Krystalle aus.

*) Liebig's Annalen, Bd. V. S. 201.
**) Dies Journ. Bd. XVI, S. 42.

Die erhaltenen, ziemlich reinen Krystalle reinigt man vollkommen durch vielmaliges Auflösen in kaltem Aether und Krystallisation; der geringe, in der Kälte unlösliche Rückstand ist ein von dem Peucedanin verschiedenes Product, Erdmann's Oxypeucedanin, über welches weiterhin einige Bemerkungen folgen.

Das reine Peucedanin krystallisirt aus Aether in starkglänzenden, farblosen Prismen, die dem rhombischen System angehören; die basische Endfläche verleiht den Krystallen häufig das Ansehen hexagonaler Prismen, allein das Auftreten der Domenflächen lässt deutlich das rhombische System erkennen; eine Messung war bei der Kleinheit der Krystalle unmöglich. Die Krystalle schmelzen ohne Gewichtsverlust bei 75° C., die geschmolzene Masse bräunt sich bei 130°, wobei ein geringes Sublimiren stattfindet. Bei dem Erkalten treten die Erscheinungen ein, die schon Erdmann anführt. Die übrigen Eigenschaften des Körpers sind aus Erdmanns Arbeit bekannt.

Die Elementaranalyse bestätigte die angenommene Zusammensetzung, die sich am einfachsten durch die Formel

$$C_4H_2O$$

ausdrücken lässt.

0,512 Grm. gaben beim Verbrennen*)

1,322 Grm. Kohlensäure = 0,360 Grm. Kohlenstoff = 70,45 p. C.
0,279 „ Wasser = 0,031 „ Wasserstoff = 5,92 „

0,436 Grm. gaben beim Verbrennen

1,129 Grm. Kohlensäure = 0,307 Grm. Kohlenstoff = 70,52 p. C.
0,235 Grm. Wasser = 0,026 „ Wasserstoff = 5,98 „

Nach der Formel:

$$C_4H_2O$$

Berechnet.			Gefunden.	
70,59 p. C.	Kohlenstoff.		70,45	70,52
5,89 „	Wasserstoff.		5,92	5,98
23,52 „	Sauerstoff		23,63	22,77 durch Differenz
100,00			100,00	100,00.

Der einfachste Ausdruck für diese Zusammensetzung ist zwar die oben angeführte Formel, allein wie sich später zeigen

*) Alle Verbrennungen wurden mit dem Erdmann-Marchandschen Apparat ausgeführt, die Stickstoffbestimmungen nach Mitscherlich's Methode.

wird, muss das Verhältniss durch folgendermassen ausgedrückt werden:

$$C_{24}H_{12}O_6,$$

eine Formel, die ich später allen aus dem Peceudanin abgeleiteten Körpern zu Grunde legen werde.

Eine Verbindung des Peucedanins mit Basen herzustellen, gelang nicht, da die Niederschläge mit Metalloxyden keine constante Zusammensetzung haben, in den Alkalien aber sich das Peucedanin unverändert auflösen und durch Säuren ausfällen lässt.

Oxypeucedanin.

Schon Erdmann erwähnt einer Substanz, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Aether von dem Peucedanin unterscheidet, führt auch eine Verbrennung an, deren Resultat aber als ein zweifelhaftes hingestellt wird. Die von mir angestellten Versuche setzen die Verschiedenheit des erwähnten Körpers von dem Peucedanin ausser Zweifel, sind auch vielleicht im Stande, einiges Licht über Natur und Entstehung desselben zu verbreiten.

Löst man das anscheinend reine, durch vielfaches Umkrystallisiren aus Alkohol und heissem Aether erhaltene Peucedanin in kaltem Aether auf, so erhält man einen körnigen Rückstand, den man durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Behandeln mit Aether in der Kälte von dem anhängenden Peucedanin befreien kann. Es erfordert ziemliche Zeit und Mühe, den Körper vollständig rein zu erhalten, da man seine Reinheit nicht anders erfahren kann, als durch Bestimmung seines Schmelzpunctes. Eine grosse Anzahl Versuche setzen als höchsten Punct 140° C. fest, und eine Substanz, welche diesen Schmelzpunct zeigte, ist es, die ich als rein betrachtet und analysirt habe. Leider war die erhaltene Menge des Körpers eine so geringe, dass nur wenige Analysen mit geringen Mengen angestellt werden konnten, die aber in ihrem Resultat ziemlich übereinstimmten.

0,220 Grm. gaben beim Verbrennen
0,547 Grm. Kohlensäure = 0,149 Grm. Kohlenstoff = 68,13 p. C.
0,102 Grm. Wasser = 0,012 Grm. Wasserst. = 5,35 „

0,184 Grm. gaben beim Verbrennen
0,460 Grm. Kohlensäure = 0,125 Grm. Kohlenstoff = 67,95 p.C.
0,089 „ Wasser = 0,0099 „ Wasserstoff = 5,38 „

Diese Zusammensetzung stimmt mit der Formel:

$$C_{24}H_{11}O_7$$

Berechnet.	Gefunden.		
p. C.	p. C.	p. C.	
68,25	68,13	67,95	Kohlenstoff
5,21	5,35	5,38	Wasserstoff
26,54	sonach 26,52	sonach 26,67	Sauerstoff
100,00	100,00	100,00.	

Die Entstehung dieses Körpers aus dem Peucedanin ist sonach ganz einfach: der Sauerstoff wirkt oxydirend zunächst auf Wasserstoff, es tritt 1 Aeq. Wasser aus, und 1 Aeq. Sauerstoff verbindet sich mit dem Rückstande. Diese Annahme wird unterstützt durch die Erfahrung, dass alte Wurzeln mehr Oxypeucedanin enthalten, als frisch gesammelte oder kurze Zeit aufbewahrte. Alle Versuche, das Oxypeucedanin auf künstlichem Wege herzustellen, misslangen.

Die Eigenschaften dieses Körpers sind denen des Peucedanins ganz ähnlich, nur durch seine Schwerlöslichkeit und den höheren Schmelzpunct ist das Oxypeucedanin zu unterscheiden.

Nitropeucedanin.

Bringt man Peucedanin mit Salpetersäure von 1,21 spec. Gew. zusammen, und erwärmt bis ungefähr 60°, so löst sich dasselbe ganz langsam, aber vollständig unter Gelbfärbung der Flüssigkeit auf. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit bei gelungenem Versuch zu einer blättrig krystallinischen Masse, die sich durch Filtration und Auflösen in Alkohol leicht rein erhalten lässt. Das auf diesem Wege erhaltene Produkt, *Nitropeucedanin,* stellt im reinen Zustande farblose, biegsame Krystallblättchen dar, die in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich, in Wasser fast unlöslich sind. Bei 100° bleibt der Körper unverändert, bei höherer Temperatur tritt Schmelzung und gleichzeitig Zersetzung ein; auf dem Platinblech verbrennt das Nitropeucedanin mit russender, leuchtender Flamme, ähnlich dem Peucedanin, nur mit Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe.

Das Verhalten des Nitropeucedanins gegen Säuren und Basen ist wenig ausgezeichnet; starke Agentien zersetzen es,

ohne dabei merkwürdige Metamorphosen hervorzubringen; nur durch Ammoniak erleidet der Körper eine interessante Zersetzung.

Die Analyse geschah ohne Schwierigkeit; die gefundene Zusammensetzung bot ein Hülfsmittel, eine feste Formel für das Nitropeucedanin selbst, so wie durch Ableitung für das Peucedanin festzustellen.

0,3300 Grm. gaben beim Verbrennen
0,7165 Grm. Kohlensäure = 0,1964 Grm. Kohlenstoff = 60,06 p. C.
0,1255 Grm. Wasser = 0,0125 Grm. Wasserstoff = 4,21 p. C.

0,428 Grm. gaben beim Verbrennen
0,937 Grm. Kohlensäure = 0,256 Grm. Kohlenstoff = 60,02 p. C.
0,154 Grm. Wasser = 0,018 Grm. Wasserstoff = 4,20 p. C.

Die Stickstoffbestimmung nach Mitscherlich lieferte folgende Resultate:

0,320 Grm. Nitropeucedanin gaben 14 C. C. Stickstoff bei 8,5° Cels. und 744,4mm Barometerstand.

Wasserdampfspannung = 8, sonach B = 736,4mm.
Corrigirt auf Druck V = 13,5 } nach Marchand's
„ „ Temperatur V = 13,1 } Tabellen.
Gewicht derselben 0,0176 Grm.
sonach p. C. Gehalt an Stickstoff = 5,5 p. C.

0,585 Grm. gaben 22 C. C. Stickstoff bei 8° Cels. und 762,5mm Barometerstand.

Wasserdampfspannung = 7,96, sonach B = 754,51mm.
Volumen corrigirt auf Druck V = 21,83
„ „ „ Temperatur V = 21,63.
Gewicht desselben = 0,026 Grm. = 5,95 p. C. Stickstoff.

Die gefundene Zusammensetzung entspricht fast genau der Formel:

$$C_{24}H_{10}NO_9,$$

wie aus folgender Zusammensetzung zu ersehen ist:

Berechnet.	Gefunden.		
p. C.	p. C.	p. C.	
60,00	60,06	60,02	Kohlenstoff
4,16	4,21	4,20	Wasserstoff
5,83	5,50	5,95	Stickstoff
30,01	30,23	29,83	Sauerstoff
100,00	100,00	100,00.	

Vergleicht man die angeführte Formel mit der angenommenen

des Peucedanin, so sieht man, dass ein Aequivalent Wasser ausgetreten, und ausserdem ein Aequivalent Wasserstoff durch NO_4 ersetzt worden ist.

$$\begin{array}{r} C_{24}H_{12}O_6 \\ \text{dazu } O_4N \\ \hline C_{24}H_{12}O_{10}N \\ \text{davon weg } \begin{cases} H \\ H\ O \end{cases} \\ \hline C_{24}H_{10}O_9\ N. \end{array}$$

Oxypikrinsäure.

Bei der Darstellung des Nitropeucedanins erhält man als Nebenproducte, oft in grösster Menge, Oxalsäure und eine Nitrosäure, welche in allen ihren Eigenschaften mit der ***Oxypikrinsäure*** Erdmann's (Styphninsäure nach Böttcher und Will) vollständig übereinstimmt. Ich halte es für unnöthig, die näheren Eigenschaften derselben hier auch nur vergleichsweise anzuführen, da alle Eigenschaften der Säure und ihrer Salze mit grosser Vollständigkeit von Böttcher, Will und Erdmann beschrieben worden sind. Zum Beweise der Identität mögen folgende Analysen hier Platz finden.

0,652 Grm. Ammoniaksalz gaben:

0,612 Grm. Kohlensäure = 0,167 Grm. Kohlenstoff = 25,68 p. C.
0,198 Grm. Wasser = 0,023 Grm. Wasserstoff = 3,41 p. C.

Nach Erdmann ist die Formel für das Ammoniaksalz: $C_{11}H_9N_5O_{16}$, diess entspricht der Zusammensetzung:

		Gefunden.	
p. C.		p. C.	
25,77	Kohlenstoff	25,68	Kohlenstoff
3,24	Wasserstoff	3,41	Wasserstoff
25,08	Stickstoff		
45,80	Sauerstoff.		

0,429 Grm. Silbersalz gaben 0,231 Chlorsilber = 0,212 Silberoxyd = 50,25 p. C.

Das Atomgewicht der ganzen Substanz = 2865,8
Silberoxydatomgewicht = 1449,5
Atomgewicht gefunden = 1416,2 × 2.

2832,4 = dem gesuchten Atomgewicht.

Das berechnete Atomgewicht der wasserfreien Säure, nach der Formel Erdmann's:

$$C_{12}HN_3O_{14} = 2827{,}5.$$

Schliesslich noch einige Bemerkungen über ein eigenthümliches Verhalten der Salze dieser Säure. Schon Böttcher und Will führen an, dass aus einem Kupferoxyd-Kalisalz der Säure das Kupfer durch Kochen mit Thierkohle sich ausscheide. Dieses eigenthümliche Verhalten tritt fast bei allen löslichen Metallsalzen der Säure auf, denn Lösungen von Kupfer-, Nickel-, Mangan- und selbst Bleisalz werden durch Thierkohle ihres Metallgehaltes beraubt; das Metalloxyd findet sich in der Kohle wieder. Quantitative Versuche sind darüber nicht angestellt worden.

Die Darstellung des Nitropeucedanins sowohl, als der Oxypikrinsäure ist mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden; Nitropeucedanin erhält man in verhältnissmässig geringerer Menge, wenn grosse Mengen Peucedanin auf einmal mit Salpetersäure behandelt werden. Die beste Methode der Darstellung ist, reines Peucedanin in kleinen Mengen in erwärmte Salpetersäure einzutragen und stets vollständig auflösen zu lassen, ehe man neue Mengen zusetzt; erreicht die Temperatur den Schmelzpunct des Peucedanin (75° C.), so entwickeln sich rothe Dämpfe, und die Darstellung gelingt denn sehr schwierig. Die auskrystallisirte Masse presst man aus, löst in heissem Alkohol, und setzt so lange heisses Wasser zu, als die entstehende Trübung noch verschwindet. Aus einer solchen Flüssigkeit erhält man das Nitropeucedanin so rein, dass es nur noch eines einmaligen Umkrystallisirens bedarf.

Eben so langwierig ist es, die Oxypikrinsäure von der grossen Menge entstandener Oxalsäure zu trennen; scheut man einen geringen Verlust nicht, so fällt man die eingedampfte Lösung nach wiederholter Auflösung mit Kali, und wäscht das ziemlich schwerlösliche Kalisalz mit kaltem Wasser aus. Aus einem mit solchem Kalisalz dargestellten Bleisalze erhält man die Säure in fast farblosen, tafelförmigen Krystallen; eine Messung war nicht ausführbar. Schwieriger erhält man die reine Säure aus dem durch unmittelbares Fällen der Lösungen erhaltenen Bleisalz.

Die dem Peucedanin anhängende, gummiharzähnliche Substanz wird durch Salpetersäure nicht in Oxypikrinsäure, sondern ganz in Oxalsäure umgewandelt, scheint aber die Umsetzung des entstandenen Nitropeucedanins in Oxypikrinsäure zu befördern, weshalb es rathsam ist, immer ganz reines Peucedanin anzuwenden.

Nitropeucedaninamid.

Setzt man Nitropeucedanin bei 100° einem Strome von Ammoniakgas aus, so nimmt es an Gewicht zu, und ist endlich ganz in einen neuen Körper umgewandelt. Das unmittelbar durch solche Einwirkung erhaltene Product löst sich in Alkohol in der Siedehitze ziemlich leicht auf, und krystallisirt beim Erkalten in fast demantglänzenden Prismen, die dem rhombischen Systeme angehören.

Stellt man den Versuch quantitativ an, so lassen die erhaltenen Resultate einen sicheren Schluss auf die Zusammensetzung zu. Trocknes Gas wurde über eine gewogene Menge Nitropeucedanin geleitet, welches in einem Bade auf 100° erhitzt wurde; damit verbunden war ein gebogenes Rohr, mit Kalistücken angefüllt, bereit jede Quantität ausgetretenes Wasser aufzunehmen.

Gefäss	= 20,755			
Substanz	= 0,624			
	21,379 Grm. Gesammtgewicht vor dem Versuche.		Kalirohr = 37,931 Grm.	
Gefäss und Substanz	= 22,014	Nach dem Versuche	37,963	Kalirohr
	21,379		37,931	
Zunahme	= 0,635		0,032	Grm. Zunahme.

Nimmt man an, dass auf ein Aequivalent ausgetretenes Wasser, ein Aequivalent Ammoniak eingetreten, so berechnen sich die Mengen in Aequivalenten:

$$C_{24}H_{10}NO_9$$
$$\text{Dazu } H_3N$$
$$C_{24}H_{13}N_2O_9$$
$$\text{Davon weg } H\ H$$
$$C_{24}H_{12}N_2O_8.$$

In Gewichtstheilen berechnet auf 0,624 Grm. Substanz:

Berechnet.		Gefunden.
0,643 Grm.	= Zunahme im Ammoniakapparat	= 0,635 Grm.
0,025 Grm.	= Zunahme im Kaliapparat	= 0,032 „

Leider bin ich nicht im Stande, diese Annahme durch recht übereinstimmende Analysen zu bekräftigen, da die Mengen Substanz, über welche ich verfügen konnte, nicht hinreichend waren, mehrere Analysen mit grösseren Mengen anzustellen.

0,192 Grm. Substanz gaben 0,080 Grm. Wasser = 0,009 Wasserstoff = 4,89 p. C. (Kohlenstoff verunglückt).

0,292 Grm. Substanz gaben 0,621 Grm. Kohlensäure = 0,169 Kohlenstoff = 57,85 p. C.

0,234 Grm. Substanz gaben 21 C. C. Stickstoff bei 10° C. und 7664,1mm Barometerstand.

Wasserdampfspannung = 9,126, sonach B = 757,284mm

Corrigirt auf Druck V = 21,9 C. C.

Corrigirt auf Temperatur V = 21,21 C. C.

Gewicht derselben = 0,0265 Grm. = 11,09 p. C. Stickstoff.

Die Formel $C_{24}H_{12}N_2O_8$ entspricht:

Berechnet.		Gefunden.
p. C.		p. C.
58,06	Kohlenstoff	57,85
4,83	Wasserstoff	4,89
11,29	Stickstoff	11,09
25,92	Sauerstoff	26,17
100,00		100,00.

Das Nitropeucedaninamid lässt sich auch auf nassen Wege durch Erwärmen des Nitropeucedanin mit Ammoniak und Alkohol herstellen, allein einerseits erhält man stets nur kleine Mengen des neugebildeten Körpers, andrerseits denselben weniger rein.

Schwache Säuren zersetzen es in der Kälte nicht, wohl aber beim Erwärmen; in der Flüssigkeit findet man Nitropeucedanin und Ammoniaksalz der angewendeten Säure. Bei Behandlung mit starken Basen zeigt sich der Character einer Amidverbindung, durch Kochen entwickeln sie langsam Ammoniak.

In Alkohol und Aether ist es leicht löslich, in Wasser hingegen fast unlöslich; letzterer Umstand ist Ursache eines sehr interessanten Verhaltens. Verdünnt man eine alkoholische Lösung mit Wasser, so scheidet sich die Substanz langsam aus, und die ganz schwach getrübte Flüssigkeit zeigt die Erscheinung des Dichroismus im ausgezeichnetsten Grade. Am auffallendsten ist die Erscheinung, wenn unreines, noch etwas Oxypikrinsäure enthaltendes Nitropeucedaninamid mit wässrigem Ammoniak zusammengebracht wird; die Flüssigkeit ist dann bei durchfallendem Lichte gelb, bei auffallendem Lichte schön lasurblau, welche letztere Farbe auch bei der stärksten Verdünnung noch deutlich zu erkennen ist. Man hat in diesem Verhalten ein Mittel zur Entdeckung der kleinsten Menge Nitropeucedaninamid an der Hand, mittelbar also auch auf Nitropeucedanin und Peucedanin.

Einige Beobachtungen über das Verhalten des Peucedanins gegen Chlor gedenke ich später mitzutheilen.

LXIX.

Ueber die Umwandelung des äpfelsauren Kalkes in Bernsteinsäure.

Von

Dessaignes.

(Annal. de chim. et de phys. XXV, 253).

Das Asparagin lässt sich nach Piria als das Amid der Aepfelsäure betrachten. Ist dasselbe unrein und in wässriger Lösung, so beginnt es bald zu gähren und sich in bernsteinsaures Ammoniak umzuwandeln. Ich meinte, dass, wenn die Aepfelsäure oder eines ihrer Salze dieselbe Art von Gährung zu erleiden fähig wären, die von Piria entdeckten Beziehungen zwischen dem Asparagin und der Aepfelsäure, vervollständigt werden würden.

Neutraler äpfelsaurer Kalk, so wie er nach Liebig's Verfahren aus den Ebereschenbeeren erhalten wird, wurde unter einer etwas hohen Wasserschicht in einem nur mit Papier bedeckten Gefässe sich selbst überlassen; es war dies im Herbste 1847. Nach Verlauf dreier Monate war das überstehende Wasser zum Theil mit einem schleimigen und ohne Zweifel organisirten Körper angefüllt. Inmitten dieses Körpers und an den Wänden des Gefässes sah man reichlich schöne Krystalle von kohlensaurem Kalkhydrat. Das abfiltrirte Wasser wurde durch essigsaures Bleioxyd schwach gefällt. Die Bildung des kohlensauren Kalkes und des schleimigen Körpers hörte endlich auf, und in dem Grade, als die Temperatur sich steigerte, d. h. während des Frühlings und Sommers des Jahres 1848, sah ich über dem äpfelsauren Kalk, der sich nicht merklich vermindert hatte, eine aus sehr feinen prismatischen Krystallen bestehende Schicht sich bilden; diese Schicht wurde durch einige grosse Gasblasen in die Höhe gehoben, welche aus dem äpfelsauren Kalke emporstiegen.

Diese Krystallmasse wurde in warmem Wasser gelöst, mit kohlensaurem Natron gefällt und filtrirt. Ich erhielt so eine schwach gefärbte Lösung, welche essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxd, neutrales Eisenchlorid und Chlorbaryum unter

Zusatz von Alkohol und Ammoniak fällte. Die Flüssigkeit wurde concentrirt, mit Chlorwasserstoffsäure im schwachen Ueberschusse behandelt, zur Trockne verdampft und der Rückstand zu wiederholten Malen mit siedendem Aether behandelt. Die ätherische Lösung gab bei freiwilligem Verdunsten schöne, farblose Prismen einer ohne Zersetzung flüchtigen Säure, die mit Flamme und ohne Rückstand zu lassen auf einem Platinblech verbrannten; diese Säure war ***Bernsteinsäure.***

Das gut gewaschene und bei 100° getrocknete Silbersalz wurde geglüht; 0,624 Grm. Substanz gaben auf diese Weise 0,405 Grm. Silber, entsprechend 64,80 p. C. Die Berechnung giebt 65,06 p. C.

Die nochmals aus Wasser umkrystallisirte und bei 100° getrocknete Säure wurde mit Kupferoxyd verbrannt.

I. 0,2535 Grm. Substanz gaben 0,120 Grm. Wasser und 0,380 Grm. Kohlensäure.

II. 0,4525 Grm. Substanz gaben 0,213 Grm. Wasser. Die Bestimmung der Kohlensäure misslang.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	Theorie.
C	40,88	—	40,68
H	5,25	5,23	5,08
O	—	—	54,24
			100,00.

Die Bernsteinsäure repräsentirt einen beträchtlichen Theil des Gewichtes des der Gährung unterworfenen, äpfelsauren Kalkes. Bei einem nächsten Versuche, den ich jedenfalls dadurch abzukürzen gedenke, dass ich um das Gefäss herum die Temperatur constant auf 30—35° erhalten werde, hoffe ich annähernd die Menge der Bernsteinsäure zu bestimmen, welche man aus einem gegebenen Gewichte von äpfelsaurem Kalke erhalten kann.

Das Asparagin scheint in den Schossen der Pflanzen enthalten zu sein, welche die zahlreiche Familie der Leguminosen ausmachen. Beim Keimen aller Saamen dieser Familie, erhielt ich Asparagin in reichlicher Menge, ich erwähne von ihnen nur Bohnen, Schminkbohnen, Linsen, Erbsen, Klee, Luzerne, Foenumgraecum- und Bohnenbaumsamen. Welches das allen diesen Keimen gemeinsame Princip (vielleicht Legumin?) sei, das sich bei dem Keimungsprocess in Asparagin umwandele, ist eine Frage, die ich mich bestreben werde, im nächsten Frühjahre zu lösen.

LXX.

Beiträge zur Kenntniss des Kreatins und Kreatinins.

Unter diesem Titel veröffentlicht Heintz (Poggend. Ann. LXXIV, 125.) eine Abhandlung, deren Resultate in Folgendem zusammengefasst sind. Er fand, dass sich das Kreatin nicht allein, wie Liebig gefunden hat, in Kreatinin, sondern auch umgekehrt dieses in jenes umwandeln lässt. Diese Umwandelung geschieht am besten, aber dennoch nicht vollständig, wenn man das Kreatinin an Chlorzink bindet, und die organische Substanz aus der Lösung der erhaltenen Verbindung auf irgend eine Weise wieder abscheidet. Scheidet man das Kreatinin aus seinen Verbindungen mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure ab, so entsteht zwar auch etwas Kreatin, aber nur in geringer Menge. Es scheint dem Verfasser, als ob sich um so mehr Kreatin aus der Chlorzinkverbindung erzeuge, je mehr die Lösung derselben verdünnt wird, ehe man die organische Substanz daraus frei macht. Der aus dem Harn erhaltene Chlorzinkniederschlag enthält ursprünglich kein Kreatin, es lässt sich jedoch daraus darstellen. Die einfachste Methode, aus dem Harn Kreatin in reichlichster Menge darzustellen, besteht darin, die verdünnte Lösung der aus demselben gefällten Chlorzinkverbindung mit Ammoniak und Schwefelammonium zu zersetzen, und aus der filtrirten Flüssigkeit durch Abdampfen und Zusatz von Alkohol das Kreatin dergestalt abzuscheiden, dass man den aus der rückständigen Mutterlauge gefällten Chlorzinkniederschlag von Neuem auf dieselbe Weise mittelst Ammoniak und Schwefelammonium in Kreatin und eine alkalische Lösung scheidet. Zur Gewinnung des Kreatinins ist nach dem Verf. nur die von Liebig gegebene Vorschrift brauchbar. Im normalen Harn darf man das Kreatin nicht als präexistirend annehmen, da es bei den meisten Versuchen erst aus dem darin vorhandenen Kreatinin gebildet wird: des Verfassers Versuche, das Kreatin direct in dem Harn nachzuweisen, gaben ein negatives Resultat. Die Umwandelung des Kreatinins in Kreatin, wenn es aus seiner Verbindung abgeschieden wird, macht die Methode der quantitativen Bestimmung desselben, welche auf die

Unlöslichkeit seiner Chlorzinkverbindung beseitigt, wenn es sich an eine Säure gebunden befindet, so unsicher, dass bis jetzt nicht nicht bewiesen werden konnte, die Muskelcontraction sei die Ursache der Bildung diees Körpers.

LXXI.

Ueber die Constitution des Taurins und einen damit isomeren Körper.

Redtenbacher (Annalen der Chem. und Pharm. LXV, 37) giebt an, dass wenn man Taurin vorsichtig mit Kali erwärmt, dasselbe an das Kali seinen Schwefel als schweflige Säure abgiebt, wodurch bewiesen wird, dass der Schwefel auch als schweflige Säure im Taurin enthalten ist. Das Taurin enthält also 2 Atome schwefelige Säure.

Zieht man ab von Taurin	$C_4NH_7O_6S_2$
2 Atom schweflige Säure	O_4S_2
so bleiben die Elemente von	$C_4NH_7O_2 =$
Aldehydammoniak übrig	$C_4H_3O + NH_3 + HO.$

Bei dieser Reaction ist das Ammoniak als Gas entwichen und das Aldehyd findet sich durch Kali oxydirt und gebunden als Essigsäure wieder. — Das Taurin ist demnach *saures schwefligsaures Aldehydammoniak*, etwa in eben so verdichtetem Zustande, wie cyansaures Ammoniak im Harnstoffe. — Der Verf. stellte eine Verbindung dar, in welcher Aldehydammoniak und schweflige Säure enthalten und isomer mit dem Taurin ist. Er löste Aldehydammoniak in Alkohol und leitete schwefligsaures Gas hinein. Beim Abkühlen der Flüssigkeit schied sich ein weisser, krystallinischer Körper in reichlicher Menge ab; derselbe ist von schwachem aber deutlichem Geschmack nach schwefliger Säure und Aldehydammoniak und von saurer Reaction. An der Luft verändert sich dieses Salz langsam, bei 100° und Luftzutritt zerlegt es sich, wird gelb, dann bräunlich, verliert an Gewicht, und verbreitet einen Geruch nach verbranntem Taurin. Die Analyse führte zu der Formel:

$$C_4NH_7O_6S_2,$$

dieses Salz ist also mit dem Taurin isomer und seine Elemente

darin auf dieselbe Weise, nur in loserer Verbindung geordnet; es ist im eigentlichen Sinne des Wortes *saures schwefligsaures Aldehydammoniak*. Dem Verfasser gelang es nicht, dieses Salz umzukrystallisiren, oder dasselbe zu Taurin zu verdichten, obgleich derselbe Aldehydammoniak und schweflige Säure auf die verschiedenste Weise mischte, selbst trocknen Aldehyddampf mit dem gelben, wasserfreien, sauren schwefligsauren Ammoniak zusammenbrachte.

LXXII.
Harnstoff im Auge.

Wöhler fand (Annal. der Chem. und Pharm. LXVI, 128) die Entdeckung Millon's, dass die Glasflüssigkeit des Auges Harnstoff enthalte, vollkommen bestätigt. Er fand Harnstoff in der Flüssigkeit von 50 Kalbsaugen, als er dieselbe im Wasserbade verdampfte, den Rückstand mit Alkohol auskochte, und den nach dem Verdunsten dieser Lösung bleibenden Rückstand mit Salpetersäure versetzte. —

Literatur.

Die chemische Nomenklatur, von dem gegenwärtigen Standpuncte der Wissenschaft aus beurtheilt, nebst Vorschlägen zu einer möglichst einfachen und consequenten Durchführung derselben. Von Dr. G. C. Wittstein. München, Palm's Hofbuchhandlung 1849. 8. 24 S.

Die Naturlehre nach ihrem jetzigen Standpuncte mit Rücksicht auf den innern Zusammenhang der Erscheinungen. Von Dr. Carl Sebastian Cornelius. Mit 417 eingedruckten Holzschnitten. Leipzig, Friedrich Fleischer 1849. 8. 698 S.

LXXIII.

Nachträgliche Bemerkung über die Condensation der Wasseratome in der Schwefelsäure.

Von

Carl Friedrich Naumann.

Da Bineau neuerdings in den *Annales de Chimie et de Physique* (d. J. XLVI, 98 ff.) specifische Gewichtsbestimmungen der wasserhaltigen Schwefelsäure mitgetheilt hat, von denen sich doch wohl voraussetzen lässt, dass sie genauer sind, als die früheren Bestimmungen, so hielt ich es der Mühe werth, das im 43. Bande dieses Journals hypothetisch aufgestellte Gesetz über die Condensation der Wasseratome für die Schwefelsäure nochmals einer Prüfung zu unterwerfen. Aus Bineau's Tabelle ergiebt sich bei 0° C.

für Schwefelsäure	mit	1Ḣ,	sp.	Gew.	= 1,857
,, ,,	,,	2Ḣ,	,,	,,	= 1,795
,, ,,	,,	3Ḣ,	,,	,,	= 1,667
,, ,,	,,	4Ḣ,	,,	,,	= 1,566
,, ,,	,,	5Ḣ,	,,	,,	= 1,490

Unter Zugrundelegung dieser specifischen Gewichte erhalten wir nun folgende Uebersicht der, bei der Bestimmung der Condensations-Verhältnisse in Rücksicht kommenden Elemente, welchen in der letzten Columne sogleich die nach der Theorie berechneten Resultate beigefügt sind:

Schwefelsäure mit	Atomgewicht.	Procentgehalt an einfach gewässerter Säure.	Spec. Gewicht.	Atomvolum.	Volum des neu hinzugetretenen Wasseratomes. Gefunden.	Berechnet.
1Ḣ	613,64	100,00	1,857	330,45	—	—
2Ḣ	726,12	84,51	1,795	404,52	74,07	74,19
3Ḣ	838,60	73,29	1,667	503,06	98,54	98,87
4Ḣ	951,08	64,61	1,566	607,33	104,27	112,48
5Ḣ	1063,56	57,77	1,490	713,46	106,13	112,48

Hieraus ergiebt sich also für die *zweifach* und die *drei* fach gewässerte Säure eine noch weit genauere Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung, als sie früher, unter Zugrundlegung der Dalton'schen Tabelle, gefunden worden war. Allein für die vierfach und die fünffach gewässerte Säure stellen sich grössere Abweichungen heraus, als früher.

Das specifische Gewicht der flüssigen, wasser*freien* Schwefelsäure endlich berechnet sich aus der von Bineau für $\ddot{S} + \dot{H}$ gegebene Zahl zu **1,8869.**

Wenn sich also auch aus den neuen, von Bineau mitgetheilten specifischen Gewichten, für die *drei ersten* Wässerungsstufen der Schwefelsäure eine sehr genaue Bestätigung des Condensationsgesetzes ableiten lässt, so dürfte doch seine Gültigkeit so lange noch in Frage gestellt bleiben, als nicht eine ähnliche Uebereinstimmung für die folgenden Wässerungsstufen nachgewiesen werden kann.

Die Theorie hängt übrigens sehr genau mit der Ansicht zusammen, welche man sich von den Atomen und von den Verhältnissen ihres Zusammentretens bildet. Sie setzt voraus, dass die Verbindungen der Schwefelsäure mit Wasser wirklich *atomweise* stattfinden, und dass daher z. B. in der Verbindung $\ddot{S} + \frac{3}{2}\dot{H}$ ein halbes Atom $\ddot{S} + \dot{H}$ mit einem halben Atom $\ddot{S} + 2\dot{H}$, und ebenso in der Verbindung $\ddot{S} + \frac{5}{2}\dot{H}$ ein halbes Atom $\ddot{S} + 2\dot{H}$ mit einem halben Atom $\ddot{S} + 3\dot{H}$ verbunden sei. Oder, mit anderen Worten, sie setzt voraus, dass wenn zu einem Aequivalent einfach gewässerter Säure ein halbes Aequivalent Wasser hinzugefügt wird, dann sogleich die Hälfte der vorhandenen Schwefelsäure auf die zweite Wässerungsstufe tritt, und ein *Gemenge* von einfachgewässerter und zweifachgewässerter Säure entsteht; u. s. f. bei allen übrigen Zwischenstufen. Um die Theorie auch von diesem Gesichtspuncte aus zu prüfen, wollen wir die Atomvolume der mit $\frac{3}{2}\dot{H}$ und $\frac{5}{2}\dot{H}$ verbundenen Säure aus Bineau's specifischen Gewichtsangaben berechnen und zusehen, in wie weit sie jenen Voraussetzungen entsprechen. Die erfahrungsmässigen Elemente sind folgende:

Schwefelsäure mit	Atomgewicht.	Procentgehalt an einfach gewässerter Säure.	Spec. Gewicht.	Atomvolum.
$\frac{3}{2}\dot{H}$	669,88	91,60	1,843	363,47
$\frac{5}{2}\dot{H}$	782,36	78,43	1,729	452,49

Die Theorie dagegen giebt

für $\ddot{S} + \frac{3}{2}H$ das Atomvolum 367,48
„ $\frac{5}{2}H$ „ „ 453,79

von welchen das erstere doch zu bedeutend abweicht, um die Theorie hinreichend gerechtfertigt erscheinen zu lassen; denn das specifische Gewicht der Säure mit $\frac{3}{2}$ Atom Wasser hätte dann 1,823 gefunden werden müssen, was zwar mit den Bestimmungen von Ure, aber weder mit denen von Dalton, noch mit jenen von Bineau vereinbar ist.

LXXIV.

Untersuchungen russischer Mineralien.

Von

R. Hermann.

(12. Fortsetzung).

44) Untersuchungen einiger zur Familie der Feldspathe gehörenden Mineralien, namentlich des Lepoliths, Linseits und Hyposklerits; so wie über die Heteromerie der Feldspathe.

1) Ueber den Lepolith.

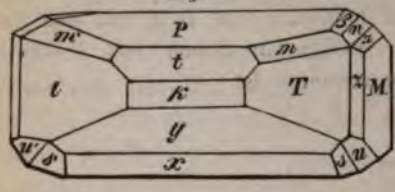
Unter dem Namen von Lepolith ist den russischen Mineralogen schon seit längere Zeit ein Mineral bekannt, nach dessen näherer Beschreibung ich aber vergebens gesucht habe. Alles was ich daher über die Literatur des Lepoliths angeben kann, ist, dass Nordenskiöld denselben in einem, im Jahr 1842 herausgegebenen Verzeichnisse finnischer Mineralien erwähnt und ihm seine Stelle unter den Tetradiploïten, zwischen Amphodelit und Epidot, anweist. Nach Nordenskiöld kommt der Lepolith in Finnland zu Lojo und Orrijärwfi vor.

Ich erhielt bereits vor mehreren Jahren einen ausgezeichnet schönen Krystall von Lepolith von Lojo von Herrn Fredemann in St. Petersburg. Und kürzlich habe ich dieses Mineral auch zu Orrijärwfi gesammelt.

Der Krystall von Lojo hat eine walzenförmige Gestalt. Er ist 2 Zoll lang, 1 Zoll hoch und dick, und rundum krystallisirt.

Seine Form stimmt vollkommen mit der des Oligoklases überein. Fig. 1.

Fig. 1.



Der Lepolith gehört also zum ein und eingliedrigen Systeme, und zwar zu der Abtheilung der Feldspathe mit *links* geneigter Nebenaxe.

Der Winkel von *P*:*M* betrug 93°.

Ausser den häufiger vorkommenden Oligoklas-Flächen: *M*, *P*, *T*, *m*, *n*, *u*, *s*, *x*, *y* und *z*, waren am Krystall noch vorhanden: die seltenere Querfläche *k* und die schiefe Endfläche *t*. Ausserdem fanden sich noch zwei schiefe Prismen der vorderen Seite, die, so viel mir bekannt ist, noch nicht bei den Feldspathen beobachtet wurden, und die ich mit den griechischen Buchstaben α und β bezeichnet habe.

Das schiefe Prisma $\beta\beta'$ bildete gerade Abstumpfungen der Kanten *Pn* und *Pn'*.

$\beta : \beta' = 143°$
$\beta : T = 126°$

Das schiefe Prisma $\alpha\alpha'$ bildet gerade Abstumpfungen der Kanten *Mn* und *M'n'*.

Die Neigung von $\alpha : M$ betrug ungefähr 166°. Letztere Fläche ist vielleicht eine der von Weiss mit *i* und *b* bezeichneten Feldspath-Flächen.

Die Winkel der andern Flächen betrugen:

$P = 64\frac{1}{2}°$ zur Axe
$x = 64\frac{1}{2}°$ „ „
$y = 35\frac{1}{2}°$ „ „
$t = 23°$ „ „
$T : l = 120\frac{1}{2}°$ „ „
$n : n' = 90°$ „ „
$m : m' = 143°$ „ „
$P : M = 93°$ „ „

Die Flächen des Krystalls sind alle glatt, aber wenig glänzend. Die Kanten sind scharf und deutlich ausgeprägt.

Der Bruch ist ausgezeichnet späthig. Spaltbarkeit nach *P* und *M*. Spaltungs-Winkel 93°.

Aeusserlich ist der Krystall braun angelaufen und anscheinend undurchsichtig. Auf dem frischen Bruche dagegen ist die Substanz des Minerals fast farblos, ins Graue, und durchsichtig. Von Glasglanz. Härte des Feldspaths. Spec. Gew. 2,75.

Im Kolben erhitzt giebt das Mineral nur Spuren von Feuchtigkeit.

In der Zange erhitzt schmilzt es schwierig an den Kanten zum durchsichtigen Glase.

Von concentrirten Mineralsäuren wird das Mineral im geschlämmten Zustande zerlegt.

Als Resultat der Analyse erhielt man:

		Sauerstoff		Gef. Prop.	Angen. Prop.
Glühverlust	1,56				
Kieselsäure	42,80	22,21		4,00	4
Thonerde	35,12	16,39	16,84	3,03	3
Eisenoxyd	1,50	0,45			
Kalk	14,94	4,26			
Magnesia	2,27	0,90	5,54	1	1
Natron	1,50	0,38			
	99,69.				

Der Lepolith von Orrijärwfi ist gewöhnlich eingewachsen in Magnetkies und wird begleitet von Linseït, Diopsid, Grammatit, Kupferkies und Eisenkies. Derselbe hat einen anderen äusseren Habitus als der Lepolith von Lojo. Die Krystalle sind nämlich nicht walzenförmig, sondern theils prismatisch, durch Vorwalten der Flächen *T* und *l*, theils tafelförmig, durch Vorwalten der Schiefendfläche *P*.

Die Krystalle sind von mittlerer Grösse. Die prismatischen erreichen die Länge von 1 Zoll bei der Dicke einer Schreibfeder. Die tafelförmigen haben ½ Quadratzoll und mehr Oberfläche.

Die Krystalle von Orrijärwfi sind weniger complicirt als der Krystall von Lojo. Sie bestehen hauptsächlich aus den Flächen *T*, *l* und *P*. Nur untergeordnet und als Abstufungen der Kanten und Ecken treten die Flächen *M*, *k*, *y*, *u* und *u* auf.

Dagegen sind die Lepolithe von Orrijärwfi häufig zu Zwillingen verwachsen. Diese haben, wie die Feldspath-Zwillinge, eine gemeinschaftliche Fläche *M* und umgekehrt liegende End-

flächen. Dabei bilden die Flächen T' und l der beiden verwachsenen Individuen gewöhnlich einen einspringenden Winkel.

Die Flächen der Krystalle sind glatt und glänzend. Von Glasglanz. Spaltbarkeit ausgezeichnet deutlich nach P und M. Beim Zerschlagen springen die Krystalle stets nach den Spaltungs-Richtungen. Ihr Bruch ist daher ausgezeichnet späthig.

Die Farbe der Krystalle ist grünlich ins Bräunliche. Stark durchscheinend bis durchsichtig. Härte des Feldspaths. Spec. Gew. 2,77.

Löthrohr-Verhalten wie beim Lepolith von Lojo.

Als Resultat der Analyse erhielt man:

		Sauerstoff.		Gef. Prop.	Angen. Prop.
Glühverlust	1,50				
Kieselsäure	42,50	22,05		3,79	4
Thonerde	33,11	15,45	16,65	2,86	3
Eisenoxyd	4,00	1,20			
Kalk	10,87	3,08			
Magnesia	5,87	2,30	5,81	1	1
Natron	1,69	0,43			
	99,54.				

In den beiden untersuchten Proben von Lepolith verhielt sich also der Sauerstoff von $\dot{R} : \ddot{R} : \ddot{S}i = 1 : 3 : 4$. Die Zusammensetzung des Lepoliths entspricht also der Formel $\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{R}\ddot{S}i$. Es ist diess die Zusammensetzung des Anorthits. Dagegen weicht die Form des Lepoliths von der des Anorthits ab. Beim Anorthit ist die Schiefendfläche P rechts geneigt, beim Lepolith dagegen links. Der Lepolith wäre also ein Anorthit mit der Form des Oligoklases. — Man sieht hier wieder recht deutlich, dass die Form der Feldspathe, namentlich die Lage von P, nicht allein von ihrer stöchiometrischen Konstitution abhängt.

Dieselbe Zusammensetzung wie der Lepolith und der Anorthit haben noch folgende Mineralien:

Amphodelit,
Bytownit,
Latrobit (Diploit)
und Indianit.

Alle diese Substanzen gehören ohne Zweifel zur Familie der Feldspathe. Ob sie aber dem Lepolithe oder dem Anorthite beigezählt werden müssen, also den Feldspathen mit rechts oder den mit links geneigter Schiefendfläche, diess wird sich erst entscheiden lassen, wenn sie in deutlichen Krystallen vorkommen

werden. Es wird jedoch schon ein Fortschritt in der Kenntniss dieser noch so problematischen Substanzen sein, wenn sich ihre Feldspath-Natur deutlich herausstellt. Wir wollen sie deshalb näher betrachten.

Amphodelit.

Dieses von Nordenskiöld entdeckte Mineral findet sich in einem Kalkbruche zu Lojo in Finnland und zu Tunaberg in Schweden.

Der Amphodelit kommt theils krystallisirt, theils derb vor.

Krystallsystem ein- und eingliedrig.

$P : M = 94^{\circ}, 20'$

$P : y = 99^{\circ}$ ungefähr

P zur Axe $= 64^{\circ}$.

Bruch späthig. Spaltbarkeit nach P und M unter einem Winkel von 94° $19'$. Farbe schmutzig pfirsichblüthroth ins Graue. Härte 5,5—6,0. Spec. Gew. 2,763.

Zusammensetzung:

	Lojo. Nordenskiöld.	Tunaberg. Svanberg.
Glühverlust	1,85	0,595
Kieselsäure	45,80	44,553
Thonerde	35,45	35,912
Eisenoxydul	1,70	0,071
Kalkerde	10,15	15,019
Talkerde	5,05	4,077
	100,00	100,227.

Nordenskiöld hat aus seiner Analyse bereits die Formel $\dot{R}_3\ddot{S}i + 3\ddot{A}l\ddot{S}i$ berechnet, die bei der Annahme der Zusammensetzung der Kieselsäure $= \ddot{S}i$ zur Formel des Anorthits und Lepolithes $= \dot{R}\ddot{S}i + \ddot{R}\ddot{S}i$ führt.

Bytownit.

Thomsons Bytownit wird bereits von den meisten Mineralogen dem Amphodelit beigezählt.

Dieses Mineral findet sich in derben Massen bei Bytown in Ober-Canada. Es zeigt Spuren von Theilbarkeit. Bruch splittrig. Farbe licht bläulichgrau. Glasglanz. Durchscheinend. Härte 6,0. Spec. Gew. 2,80.

Zusammensetzung:

	Thomson.	Tennant.
Glühverlust	—	2,00
Kieselsäure	47,567	45,80
Thonerde	29,647	26,15
Eisenoxyd	3,575	4,70
Kalkerde	9,060	16,25
Talkerde	0,200	2,95
Natron	7,600	—
	97,649	97,95.

Latrobit (Diploit).

Der Latrobit findet sich auf der Insel Amitok in der Nähe der Küste von Labrador, zusammen mit Feldspath, Glimmer und Kalkspath.

Er kommt theils krystallisirt, theils derb vor.

Die meist unvollkommenen Krystalle bilden nach Brooke Prismen mit einem Seitenkantenwinkel von 93° 30′.

Spaltbarkeit nach drei Richtungen, die sich unter Winkeln von 98° 30′, 91° und 93° 30′ schneiden.

Bruch uneben. Glasglanz. Durchscheinend. Rosenroth, pfirsichblüthroth. Härte 5—6. Spec. Gew. 2,72—2,80.

Der Spaltungswinkel von 93° 30′ entspricht offenbar dem Spaltungswinkel der Flächen *P* und *M* der ein- und eingliedrigen Feldspathe.

Da der Winkel des Prismas der Latrobit-Krystalle ebenfalls diesem Spaltungswinkel entspricht, und der Winkel 98° 30′ dem Winkel der Feldspath-Flächen *Py* sehr nahe kommt; so werden die Latrobit-Krystalle von den Flächen *M, P, y* gebildet, und ihre Form stimmt mit der der ein- und eingliedrigen Feldspathe überein.

Auch die Zusammensetzung des Latrobits ist dieselbe wie die von Anorthit und Lepolith, nur mit dem Unterschiede, dass ein Theil des Kalks und der Talkerde durch Manganoxydul und Kali vertreten wird. Dieses Mineral besteht nämlich nach Gmelin aus:

	a.	b.
Glühverlust	2,041	2,041
Kieselsäure	44,653	41,780
Thonerde	36,814	31,827
Manganoxydul	3,160	5,767
Kalk	8,281	9,787
Talkerde	0,628	—
Kali	6,575	6,575
	102,162	98,777.

Indianit.

Der Indianit findet sich in Hinterindien, zumal zu Karnatik, wo er das Muttergestein des Korunds bildet.

Er kommt theils derb, theils in Körnern vor.

Nach Brooke ist der Indianit theilbar nach zwei Richtungen, die sich unter einem Winkel von 95° 15′ schneiden.

Glasglanz. Grünlich und röthlichweiss. Durchscheinend. Spec. Gew. 2,74.

Nach Laugier besteht der Indianit aus:

	a.	b.
Glühverlust	1,00	1,00
Kieselsäure	42,00	43,00
Thonerde	34,00	34,50
Eisenoxydul	3,20	1,00
Kalkerde	15,00	15,60
Natron	3,35	2,60
	98,55	97,70.

Diese Zusammensetzung stimmt so nahe mit der des Lepoliths und Anorthits überein, und der Spaltungswinkel des Indianits weicht so wenig von dem der ein- und eingliedrigen Feldspathe ab, dass es wohl keinem Zweifel unterworfen sein dürfte, dass der Indianit zu den Feldspathen und nicht zum Nephelin gehört.

2) Ueber den Linseit.

Der Linseit ist bereits von Komonen in den Verhandlungen der K. Mineralogischen Gesellschaft zu St. Petersburg, Jahrgang 1843 pag. 112, beschrieben worden. Komonen äussert sich über dieses Mineral wie folgt:

„Der Linseit kommt in Krystallen vor. Diese sind von 6 Flächen (mit Ausnahme der beiden Abstumpfungsflächen) begrenzt, welche Rhomboëder sind, mit Winkeln von 70° und 110°. Die Neigungswinkel betragen ebenfalls 70° und 110°. Die einander gegenüberstehenden Eckenwinkel machen jeder 330°. Die sechs übrigen Eckenwinkel, wenn die Abstumpfung weggedacht wird, jeder zu 250°. Fig. 2. Spec. Gew. 2,796 Härte zwischen Flussspath und Kalkspath."

Als Resultalt der Analyse erhielt Komonen:

Wasser	6,62
Thonerde	35,29
Eisenoxydul	7,03
Talkerde	3,56
Kieselsänre, durch Verlust	47,50
	100,00.

Man muss gestehen, dass Komonens krystallographische Beschreibung des Linseits etwas dunkel ist. Namentlich gehören die gegenüberstehenden Eckenwinkel von 330° und 250° in das Reich des Unbegreiflichen. Aber soviel geht wenigstens aus der Fig. 2. hervor, dass die von Komonen beobachteten Linseit-Krystalle aus einem Prisma mit einer vorderen und hinteren Schiefendfläche bestanden.

Auch Komonens Analyse ist nicht richtig. Die von mir untersuchten Linseite enthalten über 5% Alkalien, die von Komonen übersehen wurden. Da nun Komonen die Kieselsäure, Gott weiss warum, aus dem Verluste bestimmt, so musste ihre Menge um so viel höher ausfallen, als in den untersuchten Linseiten Alkalien vorhanden waren, also über 5%. Auch die anderen Bestandtheile sind nicht ganz richtig bestimmt. Der Thonerde-Gehalt ist zu hoch, der Magnesia-Gehalt dagegen zu niedrig ausgefallen.

Ich werde jetzt zu meinen eigenen Beobachtungen über den Linseit übergehen.

Der Linseit findet sich in Finnland, auf der Kupfergrube Orrijärwfi, zusammen mit Kupferkies, Eisenkies, Mangnetkies, Bleiglanz, Gilingit, Lepolith, Cordierit, Diopsid, Grammatit etc.

Der Linseit kommt in Krystallen von sehr verschiedener Grösse vor. Ich besitze dergleichen von der Grösse der Erbsen bis zum Durchmesser von mehreren Zollen.

Die grossen Krystalle haben gewöhnlich eine raube, häufig gekrümmte Oberfläche. Auch sind sie stets geklüftet, und von Kupferkies und Bleiglanz durchsetzt. Die kleinen Krystalle sind dagegen oft recht nett, mit glatter und glänzender Oberfläche und scharfen Kanten.

Der äussere Habitus der Krystalle ist prismatisch mit starkem Vorwalten der Schiefendfläche.

Die einfachste Kombination der Linseit-Krystalle besteht aus einem vertikalen rhombischen Prisma *T*; einer vorderen Schiefendfläche *P*, und einer hinteren Schiefendfläche *x*. Fig. 2. Bei einer anderen Kombination traten zu den eben erwähnten Flächen: die Längsfläche *M*, die Querfläche *k*, das schärfere vertikale Prisma *s*, die vordere Schiefendfläche *t*, die schiefen Prismen der vorderen Seite *m* und *n*, und das schiefe Prisma der hinteren Seite *o*. Fig. 3.

Eine dritte Kombination bestand aus den Flächen *T*, *M*, *k*, *y*, *u*, *n* und *P*. Fig. 4.

Fig. 2.

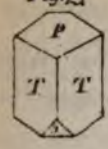


Fig. 3.

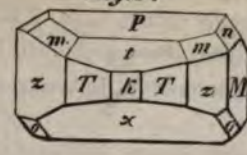
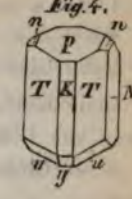


Fig. 4.



Die Abmessungen ergaben folgende Winkel:

$T : T = 120^{\circ}$
$M : k = 90^{\circ}$
$Z : z = 59^{\circ}$
$u : u = 114^{\circ}$
P zur Axe $= 65^{\circ}$
x „ „ $= 64^{\circ}\ 30'$
t „ „ $= 23^{\circ}$
y „ „ $= 35^{\circ}$.

Aus diesen Abmessungen geht hervor, dass der Linseit die allgemeine Form der Feldspathe besitze. Doch kann ich nicht mit Bestimmtheit sagen, ob der Linseit zu den ein- und eingliedrigen oder zu den zwei- und eingliedrigen Feldspathen gehört. Bei allen Linseit-Krystallen, die mir zu Gesicht kamen, trat nämlich die Fläche *M* stets so untergeordnet auf und war stets so gekrümmt oder sonst verunstaltet, dass man bei der Messung des Winkels *M* : *P* keine übereinstimmenden Resultate erhielt. Dieser Winkel betrug bald 90°, bald wich er aber um 3—5 Grade nach beiden Seiten ab.

Die Linseit-Krystalle haben eine schwarze Farbe. Sie sind aber nur äusserlich schwarz angelaufen, wahrscheinlich durch Einmengung von Schwefeleisen. Auf dem frischen Bruche dagegen haben sie eine graue Farbe, die oft ins bläulich-graue und schmutzig-pfirsichblüthrothe verläuft. Die Bruchstücke von Linseit der letzteren Nuance haben dann grosse Aehnlichkeit mit Amphodelit. Der Linseit ist an den Kanten durchscheinend. Bruch splittrig, uneben, versteckt blättrig und schimmernd.

Der Linseit zerspringt schwer und ist zähe. Im frischen Zustande zeigt er keine Spaltbarkeit. Nach dem Glühen wird er aber spröde und zeigt dann deutliche Spaltbarkeit, indem er

beim Zerschlagen in blättrige Bruchstücke zerspringt. Spaltbarkeit nach *P*.

Pulver grau, beim Glühen braun werdend.

Härte des Flussspaths. Spec. Gew. 2,83.

Beim Glühen im Glaskolben giebt der Linseit viel Wasser.

Beim Glühen in der offnen Röhre zeigen manche Proben Spuren von Flussäure.

Beim Glühen in der Zange schmilzt er schwer an den Kanten.

Mit Flüssen giebt er Reaction von Eisen und Kieselsäure.

Von concentrirten Mineralsäuren wird das Pulver des Linseits entfärbt aber nicht vollständig zerlegt.

Als Resultat der Analyse erhielt ich:

		Sauerstoff.	
Wasser	7,00	6,22	
Kieselsäure	42,22	21,90	
Thonerde	27,55	12,84	14,93
Eisenoxyd	6,98	2,09	
Eisenoxydul	2,00	0,44	
Talkerde	8,85	3,49	5,07
Kali	3,00	0,50	
Natron	2,53	0,64	
Fluor	Spuren		
Phosphorsäure			

Hiernach entspricht die Zusammensetzung des Linseits der Formel:

$$\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{\ddot{R}}\ddot{S}i + \dot{H}.$$

Der Linseit wäre also Anorthit oder Lepolith mit 1 Atom Wasser.

Der Linseit ist das erste Beispiel eines wasserhaltigen Feldspathes. Durch dieses Mineral tritt die Feldspath-Gruppe in Verwandschaft mit den Gruppen des Cordierits, Epidots und Peridots, die alle wasserfreie und wasserhaltige Glieder von derselben Form enthalten.

3) Hyposklerit.

Dieses von Breithaupt entdeckte, feldspathähnliche Mineral ist noch wenig bekannt.

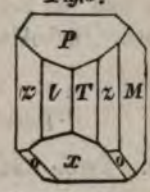
Der Hyposklerit findet sich zu Arendal. Er ist krystallisirt. Die Krystalle haben einen kurzsäulenförmigen Habitus und sind $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Zoll lang.

Krystallsystem ein- und eingliedrig mit *rechts* geneigter Schiefendfläche *P*.

Die Form der Krystalle ist ziemlich einfach. Sie bestehen aus den vertikalen Prismen *Tl* und zz', der Längsfläche *M*, der vorderen Schiefendfläche *P*, der hinteren Schiefendfläche *x* und dem schiefen Prisma der hinteren Seite *o*, *o'*. Fig. 5.

$P : M = 87°$
$P : l = 114° 30'$
$P : x = 127°$
$z : z' = 59°$
$T \cdot l = 119°$

Fig. 5.



Bruch späthig. Spaltbarkeit nach *P* und *M*. Wenig glänzend, von zum Fettglanz geneigtem Glasglanz. Durchscheinend. Grünlichgrau. Härte 5,5. Spec. Gew. 2,66.

Im Kolben erhitzt, giebt das Mineral nur Spuren von Wasser.

In der Zange erhitzt, schmilzt es schwierig an den Kanten zum weissen Email.

Als Resultat der Analyse erhielt ich:

		Sauerstoff	Gef. Prop.	Ang. Prop.
Glühverlust	1,87			
Kieselsäure	56,43	29,27	5,90	6
Thonerde	21,70	10,13	10,35 2,08	2
Eisenoxyd	0,75	0,22		
Manganoxydul	0,39	0,08		
Ceroxydul / Lanthanerde	2,00	0,26		
Kalk	4,83	1,38	4,96 1	1
Talkerde	3,39	1,33		
Kali	2,65	0,44		
Natron	5,79	1,47		
	99,80.			

Hiernach entspricht die Zusammensetzung des Hyposklerits der Formel $3\dot{R}\ddot{S}i + 2\ddot{A}l\ddot{S}i_3$.

Diese Zusammensetzung ist besonders deshalb merkwürdig, weil der Hyposklerit das erste Beispiel eines Feldspaths darbietet, in dem sich die Sauerstoffproportion von $\dot{R} : \ddot{R}$ nicht wie 1 : 3, sondern = 1 : 2 verhält. Ausserdem ist der nicht unbeträchtliche Gehalt dieses Minerals an Ceroxydul und Lanthanerde auffallend. Es muss weiteren Untersuchungen mit anderem

Material überlassen bleiben, zu entscheiden, ob die angedeuteten Abweichungen constant sind, oder von Verunreinigung herrühren. Vielleicht ist der Hyposklerit ein Oligoklas mit rechts geneigter Schiefendfläche.

Es bleibt jetzt noch übrig, den in dieser Abhandlung erwähnten feldspathähnlichen Substanzen ihren Platz im Systeme anzuweisen. Ich werde dabei von der krystallographischen Basis ausgehen, und die Feldspathe in 3 Gruppen theilen, als deren Grundtypen: Orthoklas, Albit und Anorthit betrachtet werden können.

Familie der Feldspathe.

I. Zwei- und eingliedrige Feldspathe.

Orthoklas-Gruppe.

1) Orthoklas ($\dot{R}\ddot{S}i_3 + \ddot{A}l\ddot{S}i_3$).
   Varietäten a) Feldstein.
   b) Gemeiner Feldspath.
   c) Adular.
   d) Glasiger Feldspath.
2) Loxoklas ($\dot{R}_2\ddot{S}i_3 + 2\ddot{A}l\ddot{S}i_3$).
3) Ryakolith ($\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i_2$).

II. Ein- und eingliedrige Feldspathe.

A. Mit *links* geneigter Schiefendfläche *P*.

Albit-Gruppe.

4) Albit ($\dot{R}\ddot{S}i_3 + \ddot{A}l\ddot{S}i_3$)
5) Oligoklas ($\dot{R}_2\ddot{S}i_3 + 2\ddot{A}l\ddot{S}i_3$).
6) Andesin ($\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i_3$).
7) Lepolith ($\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i$).

B. Mit *rechts* geneigter Schiefendfläche *P*.

Anorthit-Gruppe.

8) Hyposklerit ($3\dot{R}\ddot{S}i + 2\ddot{A}l\ddot{S}i_3$)? wahrscheinlicher ($\dot{R}_2\ddot{S}i_3 + 2\ddot{A}l\ddot{S}i_3$).
9) Labrador ($\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i_2$)
10) Anorthit ($\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i$).

Anhang.

A. Mit noch unbestimmter Lage von *P*.

Amphodelit
Bytownit
Latrobit
Indianit
$= (\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{\dot{R}}\ddot{S}i)$.

11) Linseit $= (\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{\dot{R}}\ddot{S}i + \dot{H})$.

B. Mineralien, die wahrscheinlich zur Familie der Feldspathe gehören, deren wahre Natur aber, wegen unvollkommener Kenntniss ihres krystallographischen Characters, noch zweifelhaft sind.

12) Saccharit $(\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i_3)$
13) Barsowit $(2\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{A}l_2\ddot{S}i_3)$.
14) Couzeranit $(3\dot{R}\ddot{S}i + 2\ddot{A}l\ddot{S}i_2)$(?)
15) Saussurit.

Wirft man einen Blick auf vorstehendes Schema, so sieht man sogleich, dass die Form der Feldspathe nicht allein von ihrer stöchiometrischen Konstitution abhängt. Orthoklas und Albit, Loxoklas und Oligoklas, Ryakolith und Labrador, Lepolith und Anorthit haben gleiche stöchiometrische Konstitution aber verschiedene Form.

Eben so kann die verschiedene Form der Feldspathe nicht von der verschiedenen Qualität ihrer Bestandtheile abhängen; denn die unter $\dot{R}$ und $\ddot{\dot{R}}$ zusammengefassten Substanzen sind isomorph. Auch haben z. B. Lepolith und Anorthit, nicht allein quantitativ, sondern auch qualitativ gleiche Zusammensetzung und doch ist beim Lepolith die Schiefendfläche *P* links, beim Anorthit dagegen rechts geneigt.

Am wahrscheinlichsten ist es, dass auf die Form der Feldspathe der Druck und die Temperatur, unter denen sie krystallisirten, den wesentlichsten Einfluss ausübten. Auf diese Weise würde sich erklären, weshalb im Urgebirge vorzugsweise Orthoklas, in den basaltischen Gebilden vorzugsweise Labrador, im Trachyte glasiger Feldspath, in den Laven aber Anorthit und Ryakolith gefunden werden; denn diese Gesteine erstarrten offenbar unter verschiedenen Umständen.

Auf der anderen Seite haben die Feldspathe gleicher Form eine sehr verschiedene Zusammensetzung. Z. B. Orthoklas, Loxoklas, Ryakolith u. s. w. Die Feldspathe bilden daher eine sehr entwickelte Reihe heteromerer Mineralien. Da nun Moleküle von gleicher Form zusammenkrystallisiren können, so hätten wir zu untersuchen: welches sind die primitiven, heteromeren Moleküle der Feldspathe?

Diese Untersuchung führt zu dem überraschenden Resultate, dass es nur 3 dergleichen Moleküle giebt, und dass die wasserfreien Feldspathe, trotz ihrer anscheinend so verschiedenartigen stöchiometrischen Konstitution, sogar nur aus zwei heteromeren Molekülen zusammengesetzt sind.

Diese heteromeren Moleküle sind nämlich:

1) $(\dot{R}\ddot{S}i_3 + \ddot{\dot{R}}\ddot{S}i_3) =$ Orthoklas oder Albit.
2) $(\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{\dot{R}}\ddot{S}i) =$ Anorthit oder Lepolith.
3) $(\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{\dot{R}}\ddot{S}i + \dot{H}) =$ Linseit.

Die Zusammensetzung aller wasserfreien Feldspathe muss sich also auf die Moleküle $(\dot{R}\ddot{S}i_3 + \ddot{\dot{R}}\ddot{S}i_3)$ und $(\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{\dot{R}}\ddot{S}i)$ zurückführen lassen. Hier folgt der Beweis:

1) Orthoklas
2) Albit
$$\Big\} = \dot{R}\ddot{S}i_3 + \ddot{\dot{A}}l\ddot{S}i_3;$$

3) Lepolith
4) Anorthit
Amphodelit
Bytownit
Latrobit
Indianit
$$\Big\} = \dot{R}\ddot{S}i + \ddot{\dot{R}}\ddot{S}i;$$

5) Andesin
6) Saccharit
$$\Big\} = \left(\frac{(\dot{R}\ddot{S}i_3 + \ddot{\dot{R}}\ddot{S}i_3) + (\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{\dot{R}}\ddot{S}i_3)}{2}\right) = (\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{\dot{R}}\ddot{S}i_2);$$

7) Labrador
8) Ryakolith
$$\Big\} = \left(\frac{(\dot{R}\ddot{S}i_3 + \ddot{\dot{R}}\ddot{S}i_3) + 3(\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{\dot{R}}\ddot{S}i)}{4}\right) = (\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{\dot{R}}\ddot{S}i_2);$$

9) Oligoklas
10) Loxoklas
11) Hyposklerit (?)
$$\Big\} = \left(\frac{5(\dot{R}\ddot{S}i_3 + \ddot{\dot{R}}\ddot{S}i_3) + 3(\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{\dot{R}}\ddot{S}i)}{4}\right) = (\dot{R}_2\ddot{S}i_3 + 2\ddot{\dot{R}}\ddot{S}i_3);$$

12) Barsowit $= \left(\frac{(\dot{R}\ddot{S}i_3 + \ddot{R}\ddot{S}i_3) + 7(\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{R}\ddot{S}i)}{4}\right) =$

$(2\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{R}_2\ddot{S}i_3)$.

45) *Ueber das Vorkommen von Brookit am Ural.*

Kürzlich erhielt ich von Herrn Lieutenant Romanowsky 2. ein Schreiben, in dem er unter anderem Folgendes mittheilt:

„Miask, den 5. Januar 1849."

„Bei genauerem Durchsuchen der Begleiter des Goldes des Distrikts von Slatoust glückte es mir mehrere seltene Mineralien aufzufinden; nämlich: Brookit, Anatas und gediegen Blei."

Zugleich schickte mir Herr v. Romanowsky eine kleine Partie der aufgefundenen Brookite, mit dem Wunsche, dass ich dieselben näher untersuchen möchte.

Die Resultate meiner Versuche sind folgende:

Der uralsche Brookit findet sich in einzelnen Krystallen, zusammen mit Gold u. s. w. in den Goldseifen von Atlän, auf der Ostseite des Urals, zwischen Slatoust und Miask.

Die Krystalle sind klein; der grösste, den ich besitze, ist $\frac{1}{2}$ Zoll lang und $2\frac{1}{2}$ Linien dick.

Der äussere Habitus der Krystalle ist prismatisch. Sie unterscheiden sich dadurch sehr wesentlich von den englischen und französischen Brookiten, die, durch Vorwalten der Querfläche, ein tafelförmiges Ansehen haben.

Die Querfläche kommt bei den uralschen Brookiten sogar sehr selten vor. Sie wird dagegen ersetzt durch die Flächen zweier vertikaler Prismen *n* und *s*, die, so viel ich weiss, bei den englichen und französischen Brookiten nicht beobachtet wurden.

Von Octaëdern ist besonders das Hauptoctaëder *o* $(a : b : c)$ ausgebildeter. Doch kommen noch zwei andere Octaëder vor, aber so untergeordnet, dass ich sie an den Krystallen, die ich besitze, nicht messen konnte.

Ausserdem fanden sich:

die Gradendfläche *P*;

das Querprisma *q* $(a : \infty b : \frac{1}{2}c)$;

das Längsprisma *l* $(\infty a : 4b : 3c)$. Siehe Fig. 1, 2 und 3.

Die Abmessungen ergaben folgende Resultate:

Gläsern, die in der Hitze gelblich gefärbt erscheinen, nach der Abkühlung aber farblos werden. Durch Flattern werden diese Gläser leicht trübe und milchweiss. In der inneren Flamme nehmen sie eine violette Färbung an.

Beim Glühen verlor das Mineral 1,41% Feuchtigkeit.

Das geglühte Pulver wurde mit seiner sechsfachen Menge saurem schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen. Es löste sich dabei vollständig auf, zu einer in der Hitze gelben und klaren, nach der Abkühlung lichtgelben, durchscheinenden Masse.

Diese wurde zerrieben und mit warmem Wasser digerirt. Hierbei entstand eine ganz klare Lösung. Der Brookit enthält demnach weder Kieselsäure noch Tantalsäure, Pelopsäure, Ilmensäure oder Niobsäure.

Man versetzte diese Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss. Es entstand dadurch ein aufgequollener, grauer Niederschlag, von dem Ansehen des Thonerdehydrats. Derselbe wurde gesammelt, ausgewaschen und geglüht. Seine Menge betrug genau so viel, als geglühtes Mineral gelöst worden war, oder 98,59% des ungeglühten Minerals.

Die von diesem Niederschlage abgelaufene Flüssigkeit, gab weder mit hydrothionsaurem, noch mit kleesaurem, noch mit phosphorsaurem Ammoniak die geringste Spur von Niederschlägen.

Der geglühte Ammoniak-Niederschlag wurde zerrieben, mit seiner doppelten Menge trocknem, kohlensaurem Natron genau gemengt, und in der Esse zum Schmelzen gebracht. Hierbei trieben 100 Theile des Niederschlags 43,1 Theile Kohlensäure aus.

Die geschmolzene alkalische Masse wurde zerrieben und mit Wasser ausgekocht. Hierbei blieb der Ammoniak-Niederschlag fast vollständig ungelöst. In der alkalischen Flüssigkeit fanden sich nur Spuren von Thonerde und kein Zinnoxyd.

Das in der Natronlauge Ungelöste wurde wieder mit saurem schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen und dabei die überschüssige Schwefelsäure möglichst durch Glühen entfernt, ohne diess jedoch so weit zu treiben, dass dadurch Titanoxyd beim Behandeln mit Wasser ungelöst blieb.

Die möglichst neutrale und dabei klare Lösung wurde mit kleesaurem Ammoniak versetzt. Hierbei entstand keine Spur

eines Niederschlags. Der Brookit kann daher weder Cer, noch Lanthan, noch Yttererde enthalten.

Man theilte jetzt die klare Lösung in 2 gleiche Theile.

Zu dem einen Theil der Lösung setzte man Weinsteinsäure und hierauf Ammoniak in Ueberschuss, wobei sie ganz klar blieb. Hydrothionsaures Ammoniak gab jetzt einen reichlichen, schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen. Dieses hinterliess nach dem Glühen 4,5% Eisenoxyd.

Die andere Hälfte der Flüssigkeit wurde durch überschüssiges Ammoniak niedergeschlagen. Der Niederschlag gut ausgewaschen und noch feucht in concentrirter Salzsäure gelöst.

Diese Lösung gab mit Galläpfeltinktur einen rothbraunen und mit Kaliumeisencyanür einen grünen Niederschlag.

Ein anderer Theil der salzsauren Lösung wurde der freiwilligen Verdunstung an der Luft überlassen. Sie trocknete dabei zu einem gelben Firniss ein, der keine Spur von Krystallisation zeigte. Letzterer Versuch beweist, dass der Brookit keine Zirkonerde enthält, denn zirkonerdehaltige Titansäure giebt nach dem Lösen in Salzsäure, beim Verdunsten einen Rückstand, dem ganz deutliche Krystalle von salzsaurer Zirkonerde beigemengt sind.

Die anderen Reactionen beweisen alle, dass der Brookit, wie diess auch schon Herr Rose gefunden hat, aus Titansäure bestehe, die nur durch eine geringe Menge von Eisenoxyd verunreinigt wird.

Als Resultat der Analyse erhielt ich:

Glühverlust	1,40
Titansäure	94,09
Eisenoxyd	4,50
Thonerde	Spur
	100,00.

LXXV.

Ueber die Zusammensetzung des Goldes aus Californien.

Von

H. Henry.

(Philosophic. Magaz. XXXIV, 205.)

Gediegenes Gold ist niemals rein, sondern stets in veränderlichen Verhältnissen mit Silber, Spuren von Eisen und Kupfer, und zuweilen auch mit Palladium und Tellur verbunden.

Der Silbergehalt, welchen Boussingault in einer Reihe von Analysen in dem natürlichen Golde von Columbia fand, betrug zwischen 2 und 35 p. C.; er zog aus seinen Analysen den Schluss, dass Gold und Silber in dem Verhältniss der Aequivalente verbunden seien und dass sich ein Atom Silber stets mit mehr als einem Aequivalent Gold verbände. Die 35 p. C. Silber enthaltende Probe betrachtete er als eine Verbindung von 1 Atom Silber und 2 Atom Gold, $Ag\,Au_2$ und die 2 p. C. Silber enthaltende als eine Verbindung von 1 Atom Silber und 12 Atom Gold, $AgAu_{12}$.

Diese Ansicht Boussingaults wurde durch Gustav Rose nach der Rückkehr von seiner berühmten Reise nach dem Ural dadurch wiederlegt, dass derselbe nachwies, Gold und Silber seien isomorphe Substanzen, welche gewöhnlich nicht in dem Verhältniss der Aequivalente mit einander verbunden vorkommen. Er sagt (Poggend. Annal. XXIII, 164.): „ebenso auffallend wäre es, Antimon, Arsenik und Tellur in bestimmten Proportionen verbunden zu finden; da indess isomorphe Körper auch nach bestimmten Proportionen zusammengesetzt vorkommen, wie z. B. im Bitterspath und Diopsid u. s. w. so besteht das Auffallende in der Boussingault'schen Analyse nur darin, dass sich Gold und Silber *nur* in bestimmten Verhältnissen verbinden."

Verschiedene Analysen von natürlichem Gold aus dem Ural zeigten, dass bei weitem die meisten Proben keine bestimmte Zusammensetzung zeigten.

Das reinste von Rose analysirte Stück enthielt 98,96 p. C.

Gold und 0,16 p. C. Silber, die anderen Proben enthielten 60 —94 p. C. Gold.

Das Gold von Californien, von welchem ich eine kleine Quantität erhalten hatte, war von einer ungefähr 60 Pf. wiegenden Quantität genommen und schien die Beschaffenheit der ganzen Masse gut zu repräsentiren; der grösste Theil derselben bestand aus glatten Körnern und Flittern, welche im Gewicht von von $\frac{1}{20}$ Gran bis zu 2—3 Gran variirten, ein Stück ferner wog nahe an 30 Gran, die Oberfläche war rauh und unregelmässig und enthielt kleine Mengen kieselhaltiger Substanz eingesprengt. Das specifische Gewicht einer Anzahl der kleinen Körner betrug 15,96; die Analyse derselben wurde durch Behandeln mit Königswasser, Abscheiden des Chlorsilbers nach der Verdünnung, Auswaschen, Trocknen, Wiegen des letzteren und Auflösen desselben in Ammoniak, wobei die kieselerdehaltige Substanz zurückblieb, angestellt. Die Goldlösung wurde nach Verjagung der Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure, mit Oxalsäure bis zur Fällung alles Goldes digerirt, und die saure von dem Golde abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gefällt, um das Kupfer abzuscheiden. Nach der Fällung desselben wurde die Flüssigkeit zur Trockne verdampft, und die Oxalsäure verflüchtigt, wobei eine kleine Menge Eisenchlorid zurückblieb, welche in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt wurde. Das durch Oxalsäure gefällte Gold war in Königswasser gänzlich löslich. Auf diese Weise fand ich in 100 Theilen der Körner:

		Nach Abzug der kieselerdehaltigen Substanz.
Gold	88,75	90,01
Silber	8,88	9,01
Kupfer mit Spuren von Eisen	0,85	0,86
Kieselerdehaltige Substanz	1,40	—
	99,88	99,88.

Das grössere Stück wog 30,92 Gran, das specifische Gewicht betrug 15,63. Nach dem Aushämmern auf einem polirten Stahlambos, bis seine Oberfläche frei von fremden Substanzen war, und nachherigem Glühen wog es 30,24 Gran und sein specifisches Gewicht betrug nun 16,48.

10,86 Gran, meistens von dem grossen Stücke wurden auf die eben angegebene Weise analysirt; es wurden in 100 Theilen gefunden:

Gold	86,57
Silber	12,33
Kupfer	00,29
Eisen	00,54
	99,73.

0,688 Grm. der grössern Masse, nach Plattners Methode vor dem Löthrohre analysirt, gaben 86,33 p. C. Gold und ein anderes Stückchen 0,483 Grm. wiegend, gab nach dem Schmelzen und Abscheiden von 0,461 Grm. kieselhaltiger Substanz, 85,03 p. C. Gold.

Ich konnte weder Platin, Palladium, noch eins der dieselben begleitenden Metalle, wie Osmium, Iridium u. s. w. in diesem Gold finden, die geringe Menge des mir zu Gebote stehenden Materials gestattet mir aber nicht, mich mit Gewissheit über die Abwesenheit von Spuren dieser Metalle auszusprechen.

Die Bemerkung von Dumas (*Traité de chimie appliquée aux arts, IV, 434*), dass die Verhältnisse von Gold und Silber in einem Mineral von demselben Fundorte, so constant sind, dass die Probirer die Zusammensetzung wissen, wenn sie genau den Fundort kennen, wird weder durch obige Analysen, bei welchen das Gold von 80—90 p. C. variirt, noch durch die von G. Rose bestätigt, welcher in vier Proben Gold von demselben Fundort, respective 5,23, 8,35, 9,02 und 16,15 p. C. Silber fand.

Dieses Gold hat ziemlich die Farbe des reinen Metalls, nach dem Schmelzen nahm es aber eine Messingfarbe an. Dieses Factum verbunden mit dem Aussehn der Körner unter dem Mikroskope könnten die Ansicht begründen, dass die Oberfläche der Körner reiner und „feiner" sei als ihr Inneres, und dass ein Theil des an der Oberfläche befindlichen Silbers durch gewisse chemische Agentien entfernt worden wäre. G. Rose erwähnt in der oben citirten Abhandlung einer am Ural und in St. Petersburg verbreiteten Meinung, nach welcher das durch Waschen erhaltene Gold reiner als das aus den Goldbergwerken sein soll.

LXXVI.

Ueber das Vorkommen des vanadinsauren Kupferoxydes und des Mangankupfers bei Friedrichsrode am Thüringer Wald.

Credner (Poggend. Annalen LXXIV, 546) erhielt ersteres Mineral von einer schwachen Kruste kugligtraubigen Psilomelans umgeben. Der Kern bestand aus einer feinkörnigen, dichten, grauen Masse, aus welcher sich kleine Partien eines gelblich-grünen, blättrigkörnigen, dem Volborthit ganz ähnlichen Minerals ausgeschieden hatten. ***Das grüne Mineral*** war nach einer Richtung hin vollkommen spaltbar, zeisiggrün, im Strich grünlichgelb, von geringer Härte und **3,495** spec. Gewichte. Vor dem Löthrohre verhielt es sich ganz wie Volborthit. Die quantitative Analyse ergab:

		Sauerstoff.	
Kupferoxyd	44,15	8,91	
Kalkerde	12,28	3,45	12,64
Talkerde	0,50	0,19	
Manganoxydul	0,40	0,09	
Vanadinsäure	36,58	9,49	
Wasser	4,62	4,62	
Rückstand	0,10		
Verlust	1,37		
	100,00.		

Das graue Mineral war dicht, bis krystallinisch feinkörnig, grünlichgrau, im Strich und Pulver bräunlichgelb, der Bruch uneben ins Splittrige, spröde; Härte = **3,5**; spec. Gew. = **3,860**. Gegen Säuren und vor dem Löthrohre verhielt es sich ganz, wie das letztere Mineral. Die Analyse ergab:

		Sauerstoff.	
Kupferoxyd	38,27	7,72	
Kalkerde	16,65	4,68	12,88
Talkerde	0,92	0,36	
Manganoxydul	0,52	0,12	
Vanadinsäure	39,02	10,13	
Wasser	5,05	4,49	
Rückstand	0,76		
	101,18.		

Die Sauerstoffmengen der Basen, der Säuren und des Wassers verhalten sich nahe wie **4 : 3 : 1**, wonach das untersuchte Mineral als eine wasserhaltige basisch vanadinsaure Verbindung nach der Formel $\dot{R}_4\ddot{V}a + \dot{H}$ betrachtet werden kann, in welcher

$\dot{R}$ wesentlich aus Kupferoxyd und Kalkerde mit geringen Beimengungen von Talkerde und Manganoxydul besteht. Für das grüne Mineral passt die Formel:

$$5\dot{C}u_4\ddot{V}a + 2\dot{C}a_4\ddot{V} + 7\dot{H},$$

für das graue die Formel:

$$3\dot{C}u_4\ddot{V}a + 2\dot{C}a_4\ddot{V}a + 5\dot{H}.$$

In Bezug auf *das Mangankupfer* theilt der Verf. mit, dass dieses Mineral krystallinisch blättrig, eisenschwarz ins Stahlgraue, metallglänzend und undurchsichtig ist. Härte = 4,5. Spec. Gewicht = 5,034. Die Analyse ergab:

		Sauerstoff.	
Kupferoxyd	42,13	8,50	13,70
Manganoxydul	22,96	5,15	
Baryterde	0,52	0,05	
Manganoxyd	31,25	9,45	
Kalkerde	0,63		
Vanadinsäure	geringe Menge		
Wasser	0,25		
Rückstand	0,63		
	98,35.		

Lässt man Kalkerde, Vanadinsäure und Wasser als zufällige Beimengungen ausser Betracht, so dürften sich die Sauerstoffmengen wie 4 : 3 erhalten. Die Zusammensetzung dieses Minerals würde durch die allgemeine Formel $\dot{R}_4\ddot{M}$ ausgedrückt werden. Eine nähere Bezeichnung würde jedoch durch die Formel:

$$5\dot{C}u_4\ddot{M}n + 3\dot{M}n_4\ddot{M}$$

stattfinden.

LXXVII.

Ueber natürliches zweifach-kohlensaures Ammoniak.

Ulex untersuchte (Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 44.) dieses Salz, das in einem Guanolager an der Westküste Patagoniens in so grosser Menge gefunden wird, dass es bereits Gegenstand des Handels geworden ist. Es besteht aus krystallinischen Stücken, welche durchscheinend, von gelblicher Farbe und ausgezeichnet durch den Blätterdurchgang nach zwei Richtungen sind. Das spec. Gew. 1,45, die Härte 1,5. Der Geruch

ist stark und rein ammoniakalisch. In trockner Luft hält sich das Salz bei mittlerer Temperatur unverändert, in feuchter Luft zieht es etwas Feuchtigkeit an, in der Wärme verwittert es; die Analyse führt zu der Formel

$$NH_4O + 2CO_2 + HN.$$

Es ist demnach dasselbe Salz, das Teschemacher in den Höhlungen des Guano, mit diesem vermischt, fand.

LXXVIII.

Ueber eine neue Verbindung von Borsäure mit Natron und die wahrscheinliche Bildungsweise der natürlichen Borsäure.

Bolley fand (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXVIII, 122), dass beim Zusammenbringen von Boraxlösung mit gelöstem Salmiak, sich Ammoniakgas entwickle; indem der Verf. annahm, dass von dem Chlor des Salmiaks, dem Borax ein Theil seines Natrons entzogen, eine entsprechende Menge Chlornatrium gebildet, Ammoniak dadurch freigemacht, und aus dem Rest des Natrons ein Natronsalz mit grösserem Borsäuregehalt gebildet werden könne, suchte er das schon lange vermisste vierfachsaure Natronsalz darzustellen. Bekanntlich bildet die Borsäure mit Natron: NaO, BO_3; $NaO, 2BO_3$; $NaO, 3BO_3$. Der Verf. mengte Salmiak mit krystallisirtem Borax in dem Verhältniss, dass auf zwei Aequivalente des letzteren ein Aequivalent des erstern kam, löste und kochte die Lösung so lange sich noch Ammoniakdämpfe entwickelten. Bei schnellem Verdampfen der filtrirten Lösung zeigten sich nur Boraxkrystalle, bei allmähligem Verdampfen aber setzten sich harte, milchweisse bis glashelle Krystallrinden ab, die auf der Oberfläche sich als ein Agglomerat kleiner, innig verwachsener Krystalle darstellend, im Inneren strahliges Gefüge zeigten. Diese Rinden enthalten viel Wasser, das beim Erwärmen nicht mit so starkem Aufblähen, wie beim Borax entweicht, sie lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in 5—6 Theilen Wasser, die Lösung scheidet beim Vermischen, selbst mit verdünnten Säuren, sogleich Borsäure ab, sie reagirt

nicht auf Curcuma- oder Lackmuspapier, während eine gewöhnliche Borsäurelösung mit verdünnten Säuren keinen Niederschlag giebt und Curcumapapier ziemlich stark bräunt. Die Analyse des geglühten Salzes führt zu der Formel:

$$NaO, 4BO_3.$$

Der Wassergehalt des zerriebenen Salzes wurde von 32,36 — 34,99 p. C. gefunden. Ein Salz von der Zusammensetzung $NaO, 4BO_3 + 10HO$ hätte die procentische Zusammensetzung:

		Der Versuch gab:
NaO	11,92	11,50
BO_3	53,46	53,88
HO	34,61	34,61
	99,99	99,99.

Die Lösung dieses Salzes gab mit allen Salzlösungen Niederschläge, welche auch mit Boraxlösung Niederschläge erzeugen. Diese Niederschläge waren wesentlich nicht von den mit Boraxlösung erzeugten verschieden. In Bezug auf die Bildung der natürlichen Borsäure und des Sassolins, erklärt sich der Verf. die Bildung derselben aus dem Verhalten des Borax zu Salmiak und tritt der Ansicht von Payen entgegen, welcher bekanntlich eine Zersetzung des Schwefelbors durch Meerwasser annimmt. Der Verf. fand, dass eben so, wie der Borax zum Salmiak, sich auch der Boracit und Datolith verhalte; ausser diesen Mineralien giebt es aber noch viele boraxsäurehaltige, wie der Turmalin, Axinit u. s. w. Da nun aber in vulkanischen Gegenden das Vorkommen von natürlichem Salmiak etwas sehr Gewöhnliches ist, so bedarf es zur Borsäurebildung nur des gleichzeitigen Vorkommens eines solchen Minerals. Bei überschüssigem Salmiak wird der Borax vollständig in Chlornatrium und Borsäure zerlegt, wahrscheinlich auch die anderen Borsäureverbindungen. Das Aufsteigen der Borsäure mit den Wasserdämpfen findet in der bekannten Eigenschaft dieser Säure, sich mit Wasser- und Alkoholdämpfen verflüchtigen zu können, seine Erklärung. Als Schlussstein zu der Hypothese erwähnt der Verf. das von Payen wahrgenommene Vorkommen von Ammoniak in den von ihm aufgefangenen Dämpfen am Monte Rotondo in Toscana, dem Fundorte der natürlichen Borsäure.

LXXIX.
Ueber die Scheidung des Nickels und Kobalts.

Liebig schlägt (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXV, 244) folgende Methode vor. Das zur quantitativen Scheidung bestimmte Gemenge der beiden Oxyde wird mit Blausäure und dann mit Kali, oder sogleich mit Cyankalium versetzt und bis zur vollständigen Auflösung erwärmt. Die rothgelbe Auflösung wird zur Entfernung der Blausäure bis zum Sieden erhitzt, hierbei geht unter Wasserstoffentwickelung die Kobaltcyanürverbindung in Kobaltidcyankalium über, das Nickel ist in der Lösung als Nickelcyankalium enthalten. — Zu der warmen Lösung wird aufgeschlämmtes, reines Quecksilberoxyd gesetzt, wodurch alles Nickel theils als Oxyd, theils als Cyanür gefällt wird, während das Quecksilber an die Stelle des Nickels tritt. War die Flüssigkeit vor dem Zusetzen des Quecksilbers neutral, so wird sie nach dem Kochen mit diesem Oxyd alkalisch. In dem grünlichgelben, bei überschüssig angewendetem Oxyde gelbgrau'ichen Niederschlage ist alles Nickel und Quecksilber enthalten, nach dem Auswaschen und Glühen bleibt reines, von Kobalt völlig freies Nickel zurück. — Die mit Quecksilber behandelte Flüssigkeit enthält alles Kobalt als Kobaltidcyankalium; zur Bestimmung des Kobalts übersättigt man die Flüssigkeit mit Essigsäure, und fällt mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Die Fällung muss kochend geschehen, und der Niederschlag in der Flüssigkeit einige Zeit lang im Sieden erhalten werden, weil er sonst kalihaltig und schleimig bleibt, wodurch das Auswaschen erschwert wird. Der Niederschlag ist Kobaltidcyankupfer, bei der Behandlung desselben mit Kali erhält man Kupferoxyd, während Kobaltidcyankalium gelöst bleibt. Aus der Menge des Kupferoxydes bestimmt man indirect die Menge des Kobalts. Zur directen Kobaltbestimmung wird der Niederschlag geglüht, und nach der Zerstörung des Cyans in Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure gelöst. Aus dieser Lösung wird das Kupfer durch Schwefelwasserstoff und darauf das Kobaltoxydul niedergeschlagen. Nach dem Auswaschen und Trocknen des Niederschlags wird derselbe geglüht, gewogen, aus einem

Theil desselben, mittelst Wasserstoff das Kobalt bestimmt und auf die ganze Menge berechnet. Alle diese Operationen lassen sich leicht und ohne Verlust ausführen. Es versteht sich von selbst, das die ganze Methode im hohen Grade vereinfacht wird, wenn man das Gewicht beider Oxyde oder der beiden durch Wasserstoff reducirten Metalle ermittelt hat, und nur den Nickelgehalt desselben bestimmt. Lehmann und Guckelberger führten nach dieser Methode einige Bestimmungen aus. Das Nickelcyankalium (CyNi, CyK + HO enthält 22,54 p. C. Nickel der Versuch gab 22,62. In einem Gemenge von Kobaltidcyankalium und Nickelcyankalium, das nach der Berechnung 35,67 Kobalt und 64,33 Nickel enthielt, wurde gefunden 34,95 Kobalt und 63,79 Nickel u. s. w.

LXXX.
Versuch zur Darstellung von Manganoxydsalzen.

Herrmann stellte (Poggend. Annal. LXXIV, 303) zuerst reines Manganganoxyd dar, indem er schwefelsaures Manganoxydul mit salpetersaurem Baryt fällte, die filtrirte Lösung eindampfte, und den Rückstand durch gelindes Glühen zersetzte. Der Glührückstand, der nach Berzelius aus reinem Oxyd bestehen soll, war ein Gemenge von Oxyd mit Superoxyd; durch Erhitzen desselben in kleinen Portionen bis zum dunklen Rothglühen, gelang es dem Verf. das Gemenge in reines Oxyd überzuführen. Mit Säuren zusammengebracht, zerfiel es in Oxydul das sich auflöste, und in Superoxyd, das sich ausschied; es eignete sich desshalb nicht zur Darstellung von Manganoxydsalzen. Der Verf. versuchte, es mit Phosphorsäure abzudampfen und fast bis zum Glühen zu erhitzen. Die dadurch erzeugte, violette Masse löste sich zum Theil in Wasser mit röthlicher Farbe, ein anderer Theil blieb ungelöst, und stellte ein pfirsichblüthrothes Pulver dar. Aus der Lösung setzten sich nach längerem Stehen hellbraunrothe Krystallkörnchen ab, die aus einem Gemenge bestanden. Das pfirsichblüthrothe Pulver gab bei der Analyse Resultate, aus denen sich die Formel Mn_2O_3, $3PO_5$, 2HO ableiten

liess. Um Verbindungen von Manganoxyd mit organischen Säuren herzustellen, stellte der Verf. das Hydrat durch Versetzen einer schwefelsauren Manganoxydullösung mit Salmiak und Ammoniak und Hindurchleiten von Luft dar. Beim Mischen mit Weinsäure erhielt der Verf. weinsaures Manganoxydul und bemerkte dabei Entwickelung von Kohlensäure; eine gleiche Reduction fand bei der Einwirkung von Oxalsäure und Aepfelsäure statt. Die flüchtigen organischen Säuren, wie Essigsäure und Ameisensäure wirken nicht auf Manganoxydhydrat ein, eben so ist es dem Verf. nicht gelungen, die schwerlöslichen Säuren, wie Benzoësäure und Hippursäure damit zu verbinden, ohne zu gleich eine Zersetzung derselben durch jenes Oxyd zu beobachten.

LXXXI.

Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure, der Talkerde und der Alkalien, als Beitrag zur Bestimmung der unorganischen Bestandtheile der Vegetabilien.

(Zusammenstellung der in der neueren Zeit gemachten Erfahrungen. Von Dr. ***Rud. Wagner,*** Assistenten am chem. Laboratorium zu Leipzig.)

Das Interesse an der Kenntniss der unorganischen Bestandtheile der Vegetabilien ist in der neuesten Zeit so gesteigert worden, dass Alles, was in Bezug darauf veröffentlicht worden ist, von Wichtigkeit erscheint. Es gilt diess namentlich von der Bestimmung der Phosphorsäure, als einem der wichtigsten Bestandtheile der Pflanzenaschen, so wie von der Trennung der Talkerde von den Alkalien und der genauen Bestimmung derselben. Ich habe deshalb auf Veranlassung des Herrn Professor Erdmann die darauf Bezug nehmenden, in dem verflossenen Jahre erschienenen Abhandlungen ausgezogen, und theile in Folgendem eine gedrängte Zusammenstellung der wichtigsten Resultate mit.

Trennung der Talkerde von den Alkalien.

Es sind bis jetzt nur zwei Methoden bekannt, um die Talkerde von den Alkalien zu trennen: beide gründen sich auf die Unlöslichkeit der reinen Talkerde in Wasser. Die ältere dieser beiden Methoden ist sehr umständlich, namentlich, wenn, wie in den meisten Fällen, vor der Scheidung der Talkerde von den Alkalien, andere Basen ausgeschieden werden müssen, und wenn verschiedene Säuren in der Flüssigkeit enthalten sind. Die Flüssigkeit ist zuerst abzudampfen, der von den etwa vorhandenen Ammoniaksalzen durch Glühen befreite Rückstand mit Schwefelsäure zu übergiessen und von Neuem zu erhitzen. Die wieder aufgelöste Masse muss dann mit essigsaurem Baryt gefällt, und der Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt werden. Die von Neuem abgedampfte Masse muss abermals geglüht werden. Zieht man mit Wasser aus, so bleibt ausser Talkerde noch kohlensaurer Baryt ungelöst zurück, welcher letztere erst wieder abgeschieden werden muss, ehe die Talkerde bestimmt werden kann. Nach der von Liebig (Annal. d. Chem. und Pharm. II, 255) angegebenen Methode müssen die Basen gleichfalls in schwefelsaure Salze verwandelt werden, aus der wieder gelösten Masse fällt man die Talkerde mit Schwefelbaryum oder Barytwasser, wobei jedoch auch schwefelsaurer Baryt niederfällt, von welchem jene erst wieder geschieden werden muss. Beide Methoden werden in Bezug auf Genauigkeit und bequeme Ausführung von der des Herrn Prof. Erdmann (siehe d. Journal LXI, 89) übertroffen, welche im Wesentlichen darin besteht, dass man die von andern Basen befreite Lösung, welche ausser der Talkerde und den Alkalien, noch Phosphorsäure u. s. w. enthält, mit Ammoniak und phosphorsaurem Ammoniak, zur Fällung der Talkerde, zersetzt und die Talkerde wie gewöhnlich als pyrophosphorsaure Talkerde bestimmt. Die übrige Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht. Der Rückstand wird durch essigsaures Bleioxyd von der Phosphorsäure befreit, der Bleiüberschuss durch kohlensaures Ammoniak entfernt, worauf man die Alkalien wie gewöhnlich bestimmt. Heintz empfiehlt (Poggend. Annal. LXXIII, 120) die nämliche Methode, und führt namentlich an, dass diese Methode in *allen* Fällen die bequemste ist, um Talkerde von den Alkalien zu scheiden.

Ein vierte Methode der Trennung der Alkalien von der Talkerde ist endlich neuerdings von Sonnenschein (Poggend. Annalen LXXIV, 313) gegeben worden; sie beruht auf der Anwendung des kohlensauren Silberoxydes. Das reine Silberoxyd eignet sich überhaupt ganz besonders zu quantitativer Trennung, weil es eine starke Base ist, und auch leicht wieder abgeschieden werden kann. Die Darstellung desselben durch Fällen mit Kali oder Natron ist aber insofern mit Schwierigkeiten verknüpft, als das vollständige Auswaschen des überschüssigen Fällungsmittels ziemlich zeitraubend ist, weshalb es der Verfasser vorzieht, sich zur Trennung der Alkalien von der Talkerde des kohlensauren Silberoxydes zu bedienen. Zu diesem Zwecke werden die zu trennenden Verbindungen auf bekannte Weise in Chloride umgewandelt, die zuletzt zur Trockne verdampft und dann schwach geglüht werden, wobei sowohl die etwa in Lösung befindlichen Ammoniaksalze als auch ein Theil der an Talkerde gebundenen Chlorwasserstoffsäure entweichen. Die trockene Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser übergossen, und dann mit kohlensaurem Silberoxyd gekocht, bis die überstehende Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Es ist gut, das Kochen etwa zehn Minuten unter stetem Umrühren fortzusetzen, alsdann ist die Zersetzung vollständig erfolgt, man filtrirt die Lösung so heiss wie möglich, und wäscht mit heissem Wasser aus. Die filtrirte Flüssigkeit enthält jetzt nur die Alkalien und eine Spur Silbersalz, welches man durch Salzsäure entfernt und dann die Alkalien wie gewöhnlich bestimmt. Der auf dem Filtrum bleibende Rückstand wird mit Salzsäure digerirt, und nach Abscheidung des Chlorsilbers die Talkerde durch phosphorsaures Natron und Ammoniak gefällt. — Das kohlensaure Silberoxyd hat vor anderen Silberverbindungen z. B. dem essigsauren und salpetersaurem Oxyd, den Vorzug, dass das Chlormagnesium dadurch unmittelbar in eine unlösliche Verbindung umgewandelt wird, welches bei Anwendung der anderen Salze, erst durch einen Umweg erreicht werden kann. Man stellt zu diesem Zwecke das kohlensaure Silberoxyd am besten durch vorsichtiges Fällen des salpetersauren Salzes mit kohlensaurem Ammoniak dar, der Niederschlag wird nach dem Absetzen durch mehrmaliges Uebergiessen mit Wasser und Abgiessen von dem Ammoniaksalze befreit; es ist nicht nothwendig ihn zu filtriren oder zu trock-

nen, da der feuchte Niederschlag sich besser zum Zersetzen eignet.

In einem Aufsatze über die Bestimmung der Talkerde durch phosphorsaures Natron, und die der Phosphorsäure durch Talkerde (Poggend. Annal. LXXIII, 137) bemerkt Weber, dass, wenn man den getrockneten und geglühten Niederschlag der pyrophosphorsauren Talkerde in Chlorwasserstoffsäure löst und die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt, man nicht die ganze Menge der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde wieder erhält, selbst wenn der Niederschlag mehrere Tage lang gestanden hatte. Filtrirt man denselben ab und setzt zur filtrirten Flüssigkeit phosphorsaures Natron, so erhält man aufs Neue wieder einen mehr oder minder grossen Niederschlag.

Eine Auflösung von schwefelsaurer Talkerde zur abfiltrirten Flüssigkeit gesetzt, bringt auch nach längerem Stehen keine Fällung hervor. Der dabei stattfindende Verlust beträgt, je nach den Umständen, 2—8 p. C. Der Verf. wies nach, dass es nicht möglich ist, weder die phosphorsaure Ammoniak-Talkerde, noch die geglühte pyrophosphorsaure Talkerde, wenn dieselben in Säuren aufgelöst worden sind, wieder durch Ammoniak vollständig zu fällen. Früher nahm man an, dass die phosphorsaure Ammoniak-Talkerde nur unlöslich im überschüssig zugesetzten phosphorsauren Alkali sei. Diess ist jedoch nicht der Grund, warum die pyrophosphorsaure Talkerde und die pyrophosphorsaure Ammoniak-Talkerde, wenn sie in Säuren aufgelöst worden sind, durch Ammoniak nicht wieder vollständig gefällt werden können. Die Ursache ist, dass die Pyrophosphorsäure, oder die Phosphorsäure in ihren Verbindungen mit zwei Atomen Base, nicht vollständig durch eine Auflösung von Talkerde gefällt werden kann, auch wenn Ammoniak und ammoniakalische Salze zugegen sind. Nur bei sehr langem Stehen der Flüssigkeit und bei Gegenwart von Ammoniak nimmt die Pyrophosphorsäure das dritte Atom Base wieder auf und bildet mit der Magnesia die ganz unlösliche Verbindung; doch gehören dazu mehrere Wochen.

Bestimmung der Phosphorsäure.

Weber stellte es sich (a. a. O. 141) zur Aufgabe, nachzuweisen, dass die Phosphorsäure im krystallisirten phosphorsauren Natron oder überhaupt in ihren Verbindungen mit 3

Atomen Base sehr genau durch Magnesia bestimmt werden könne. Man muss deshalb vor jeder Bestimmung sich genau überzeugen, ob eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in der Auflösung des phosphorsauren Salzes einen rein gelben Niederschlag erzeugt. Ist diess nicht der Fall und entsteht ein weisser Niederschlag, so muss das phosphorsaure Salz in die dreibasische Verbindung übergeführt werden. Diess kann auf zweierlei Weise geschehen, entweder schmilzt man das geglühte phosphorsaure Salz mit der 4—6fachen Menge kohlensauren Natrons, und diess giebt die genauesten Resultate, oder man behandelt das Salz längere Zeit mit einer starken Säure in der Wärme, was aber nur zu annähernden Resultaten führt. Unter allen Säuren bewirkt concentrirte Schwefelsäure die Umwandelung des pyrophosphorsauren Natrons in das dreibasische Salz am besten. Die Umwandelung durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron gelingt nur bei den pyrophosphorsauren Alkalien und denjenigen pyrophosphorsauren Metalloxyden, die durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron vollständig zerlegt werden; sie gelingt aber nicht bei den Verbindungen der Phosphorsäure mit den alkalischen Erden, indem bei diesen nur eine theilweise Zerlegung durch das kohlensaure Alkali stattfindet. Am unvollständigsten ist die Zerlegung der phosphorsauren Kalkerde, etwas vollständiger wird die Strontianerde, noch vollständiger die Baryterde und am vollständigsten die pyrophosphorsaure Talkerde zersetzt.

Aus diesem Grunde können diese pyrophosphorsauren Erden, auch wenn sie mit einer grossen Menge kohlensauren Natron geschmolzen und in einer Säure aufgelöst worden sind, nicht wieder vollständig durch Ammoniak gefällt werden, da nicht alle Phosphorsäure der Erde entzogen mit dem Natron die dreibasische Verbindung bilden kann. Heintz führt (Poggend. Annal. LXXI, 113) an, dass er geglühte phosphorsaure Talkerde durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron vollständig zerlegt und nach ihrer Auflösung in Säuren dann ganz wieder durch Ammoniak gefällt habe. Weber glaubt, dass, da sich Heintz zu diesem Versuche einer Gebläselampe bediente, die leichtere Zersetzbarkeit der phosphorsauren Talkerde der Wirkung der höheren Temperatur zuzuschreiben ist, eben so gelang es Weber, durch ein Gemenge von kohlensaurem Natron und kohlensaurem

Kali nach Aequivalenten phosphorsaure Talkerde vollständig zu zersetzen. Die phosphorsauren Verbindungen der Kalk-, Strontian- und Baryterde können jedoch auf diese Weise nicht zerlegt werden. Bei diesen kann zwar durch Behandlung des Salzes mit Schwefelsäure, und bei der Kalkerde durch Zusatz von Alkohol die Base sehr leicht und vollständig abgeschieden werden, um aber hierbei die ganze Menge der Phosphorsäure wieder zu erhalten, ist es nothwendig diese mit kohlensaurem Natron bis zur Trockne einzudampfen und zu schmelzen. Nach dem Auflösen der Salzmasse in einer Säure und Sättigen der Flüssigkeit mit Ammoniak kann die Phosphorsäure dann vollständig durch Talkerde wieder gefällt werden. Eben so wenig gelingt es, die pyrophosphorsaure Talkerde durch Ammoniak wieder zu fällen, wenn dieselbe längere Zeit mit einer Säure erhitzt worden ist. Man erhält zwar bei der Reaction mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, doch hat die Umwandelung in das dreibasische Salz nicht vollständig stattgefunden. Es muss deshalb, wenn phosphorsaure Ammoniak-Talkerde aus einer Flüssigkeit abgeschieden und geglüht worden ist, und dieselbe aus irgend einer Ursache wieder aufgelöst und durch Ammoniak gefällt werden muss, die geglühte pyrophosphorsaure Talkerde mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron geschmolzen werden.

Weber macht ferner auf den Unterschied aufmerksam, welchen die Niederschläge von krystallisirtem phosphorsauren und pyrophosphorsaurem Natron mit der Talkerde zeigen. Erstere sind körnig-krystallinisch, senken sich besonders beim Erwärmen bald, und die darüberstehende Flüssigkeit ist vollkommen klar; letztere sind flockig voluminös, senken sich nur sehr langsam und die darüberstehende Flüssigkeit bleibt beständig trübe. Die kleinsten Quantitäten Phosphorsäure in ihren dreibasischen Verbindungen werden, wenn die Flüssigkeit etwas erwärmt worden ist, beim Hinzufügen eines Talkerdesalzes bald sichtbar und vollständig gefällt. Der Niederschlag zeigt dabei die bekannte von Wollaston zuerst angegebene Eigenschaft, sich an den mit dem Glasstabe geriebenen Stellen des Glases abzusetzen. Mit den pyrophosphorsauren Salzen ist diess nicht der Fall, wenn dieselben in kleinen Mengen in einer Auflösung enthalten sind, und die Auflösung eines Talkerdesalzes hinzugesetzt wird. Aus

den Versuchen des Verfassers lässt sich der Schluss ziehen, dass man bei Bestimmung der Phosphorsäure durch Talkerde sehr vorsichtig sein muss; es ist diess von ganz besonderer Wichtigkeit *bei der Analyse der Pflanzenaschen*, wo in dem salzsauren Auszuge der Kohle durch Ammoniak phosphorsaure Erden gefällt und zu weiterer Untersuchung diese wieder in Säuren gelöst werden müssen. Wird hierbei die Phosphorsäure durch Talkerde bestimmt, so kann ein bedeutender Verlust derselben entstehen. In allen Fällen, wo phosphorsaure Erden abgeschieden worden sind, müssen daher dieselben zur genauen Bestimmung der Phosphorsäure mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali geschmolzen werden. Es wird zwar bei Gegenwart von phosphorsaurer Kalkerde diese nicht vollständig durch Schmelzen zerlegt, doch kann diese durch nachherige Behandlung mit Schwefelsäure und Alkohol leicht zerlegt werden. Die in der abfiltrirten, alkoholischen Flüssigkeit enthaltene Phosphorsäure muss jedoch gleichfalls mit kohlensaurem Natron zur Trockne eingedampft und damit geschmolzen werden.

Beiläufig sei bemerkt, dass Baumhauers Methode der Phosphorbestimmung, nach welcher durch Eisenoxyd und Ammoniak die Phosphorsäure gefällt, das Eisenoxyd in Essigsäure gelöst und das ungelöst zurückbleibende phosphorsaure Eisenoxyd gewogen wird, gut zu nennen wäre, wenn sich das phosphorsaure Eisenoxyd nicht in Essigsäure löste, Mulder wies aber *(Scheik. Onderzoek. IV, 383)* nach, dass besonders bei wenig überschüssigem Eisen, sämmtliches phosphorsaures Eisenoxyd von der Essigsäure gelöst wird.

Norton bestimmt die Phosphorsäure durch Baryt, und berechnet nach dem Glühen die Zusammensetzung des phosphorsauren Baryts nach der Formel $2BaO, PO_5$; nach Mulder (d. Journ. XLV, 286) soll diese Methode vorsichtig angewendet, eben so gut als die von Berthier sein. Die Frage aber, ob sich der phosphorsaure Baryt zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure in den wässrigen *Aschen*auszügen verwenden liesse, wurde von Ludwig (Archiv. d. Pharm. CVI, 281) verneint, da aus dem alkalischen, wässrigen Auszuge durch Chlorbaryum nicht alle Phosphorsäure niedergeschlagen wird. Ein Theil des gebildeten, phosphorsauren Baryts bleibt in dem zu gleicher Zeit

gebildeten Chlorkalium und dem überschüssig zugesetzten Chlorbaryum gelöst. Ein Gewichtstheil phosphorsaurer Baryt ($PO_5 + 2BaO, HO$) löst sich in 4362 Gewichtstheilen Wasser auf, das 2 p. C. Chlorkalium oder Chlorbaryum enthält. Beim Auflösen des phosphorsauren Baryts in Salzsäure und Fällen der Lösung durch Ammoniak, bleibt ein Theil der Phosphorsäure an Ammoniak gebunden in Lösung. Wurde reiner phosphorsaurer Baryt aufgelöst, so war die Menge der aufgelöst bleibenden Phosphorsäure nicht unbedeutend, war aber nebenbei noch Chlorbaryum vorhanden, so konnte auf Zusatz von Ammoniak kein phosphorsaures Ammoniak in Lösung bleiben, und es fiel die Phosphorsäure an Baryt gebunden nieder. Der niederfallende, chlorhaltige phosphorsaure Baryt löst sich leicht in Wasser, das Ammoniak, Salmiak und Chlorbaryum enthält. In 3495 Gewichtstheilen einer solchen Salzlösung bleibt ein Gewichtstheil chlorhaltiger phosphorsaurer Baryt gelöst, während reines Wasser nur $\frac{1}{18000}$ davon zu lösen vermag. Der getrocknete und schwach geglühte Niederschlag ist nicht $3BaO, PO_5$, nach welcher Formel er 23,846 p. C. Phosphorsäure enthalten müsste, sondern unter Umständen $BaCl + 3(5BaO, 2PO_5)$, welche Verbindung 25,627 p. C. Phosphorsäure und 2,103 p. C. und mehr Chlor enthält. Wegen seines Chlorgehaltes kann aus dem Niederschlage nicht durch alleinige Bestimmung des Baryts, die Menge der Phosphorsäure durch Differenz gefunden worden, weil in diesem Falle dieselbe stets zu hoch ausfällen würde. Der chlorhaltige, phosphorsaure Baryt heferte bei der Analyse 72,744 p. C. Baryt, bestimmte man nun die Phosphorsäure durch Differenz, so würde man 27,256 p. C. finden, während in der That nur 25,627 vorhanden sind. Da endlich die Zusammensetzung des chlorhaltigen, phosphorsauren Baryts, in Bezug auf den Chlorgehalt variirt, so lässt sich mit Zugrundelegung der von Ludwig aufgestellten Formel der Phosphorsäuregehalt nicht mit Sicherheit berechnen.

Wackenroder giebt (Archiv d. Pharm. CVII, 24) an, dass, wenn man die Formel $5BaO + 2PO_5$ auf den phosphorsauren Baryt anwendet, der aus einer *salpetersauren* Lösung des Gemenges von phosphorsaurem und kohlensaurem Baryt durch Ammoniak gefällt, gut ausgewaschen und geglüht worden ist, die wahre Menge der Phosphorsäure genauer, als auf irgend eine andere leicht ausführbare Weise der quantitativen Phosphor-

säurebestimmung, ermittelt wird. Aus dem angestellten Versuche ergiebt sich, dass aus einer wässrigen Lösung der c phosphorsauren Alkalien, in der sich noch kohlensaures und schwefelsaures Kali, Chlornatrium oder Chlorkalium befindet, durch Chlorbaryum die Phosphorsäure vollständig gefällt, und wegen der Löslichkeit des kohlensauren Baryts im Wasser beim Waschen nicht wieder aufgelöst wird. Aus der salpetersauren Lösung des phosphorsauren Baryts wird durch Ammoniak die Phosphorsäure entweder ganz, oder bis auf eine zu vernachlässigende Spur niedergeschlagen. Der so gefällte phosphorsaure Baryt giebt, wenn er nicht übermässig lange mit Wasser ausgewaschen, und nach dem Glühen als $5BaO, 2PO_5$ berechnet wird, die Menge der Phosphorsäure, die in Lösung war, bis auf ein Minimum an. Bei gehörigem Auswaschen scheint der getrocknete Niederschlag auf 2 Atom zweibasischen c phosphorsauren Baryt 1 Atom salpetersauren Baryt zu enthalten, und beim Glühen in $5BaO, 2PO_5$ überzugehen.

Heintz untersuchte (Poggend. Ann. LXXIII, 122) die Verbindungen des Bleioxydes mit der gewöhnlichen Phosphorsäure, und kam bei Gelegenheit der quantitativen Bestimmung der Aschenbestandtheile zu der Ueberzeugung, dass die von Berzelius aufgestellten Formeln für die durch Mischen von Chlorblei mit gewöhnlichem phosphorsauren Natron erhaltenen Niederschläge, nicht ganz richtig waren. Der Verf. fand, dass wenn phosphorsaures Bleioxyd aus einer Flüssigkeit gefällt wurde, welche zugleich eine Chlorverbindung enthielt, im erhaltenen Niederschlage, wenn er auch so lange ausgewaschen worden war, dass die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr auf salpetersaures Silberoxyd reagirte, stets noch beträchtliche Mengen von Chlor aufgefunden werden konnten; der Verf. kam desshalb auf die Vermuthung, dass dieser Niederschlag den natürlich vorkommenden Buntbleierzen analog zusammengesetzt sein, und der Formel $3\ddot{\dot{P}}\dot{P}b_3 + ClPb$ entsprechen möchte. Die Untersuchung des Niederschlags hat diese Vermuthung bestätigt; ausserdem gelang es, noch eine andere Verbindung von der Formel $2\ddot{\dot{P}}\dot{P}b_3 + ClPb$ darzustellen. Die erstere dieser Verbindungen wurde durch Mischen einer siedenden Lösung von Chlorblei mit einer gleichfalls siedenden Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron,

so dass letztere im Ueberschusse vorhanden ist, dargestellt. Der mit kochendem Wasser ausgewaschene Niederschlag ist in Wasser unlöslich, schwerlöslich in concentrirter Salpetersäure, leicht löslich dagegen in verdünnter. Vor dem Löthrohre schmilzt diese Verbindung, und die Perle derselben zeigt beim Erkalten die bekannten Erscheinungen des Krystallisirens und Erglühens. Die Analyse gab die Formel $3\ddot{\dot{P}}\,\dot{P}b_3 + ClPb + HO$. Verfährt man dagegen so, dass man das phosphorsaure Natron in die Lösung des Chlorbleies giesst, indem man Sorge trägt, letzteres im Ueberschusse zu lassen, so erhält man eine andere Verbindung, welche sich jedoch im Aeussern durchaus nicht von der zuerst angeführten unterscheidet; diese Verbindung hat die Formel $2\ddot{\dot{P}}\,\dot{P}b + Cl\,Pb$. Da nun nach des Verf. Versuchen bei Anwendung von Chlorblei durch phosphorsaures Natron auf keine Weise ein Bleioxydsalz erhalten werden kann, welches auf 1 Atom Säure 2 Atom Bleioxyd enthält, so suchte derselbe, diese Verbindung durch Anwendung von salpetersaurem Bleioxyd darzustellen; die Untersuchung der auf verschiedene Weise erhaltenen Niederschläge ergab aber, dass nach dieser Methode nur Mengungen zweier verschiedenen, phosphorsauren Bleioxydsalze erhalten werden. Als eine siedende Lösung von salpetersaurem Bleioxyd durch reine Phosphorsäure gefällt wurde, entstand ein schöner, glänzend weisser, krystallinischer Niederschlag von perlmutterähnlichem Glanze, der sehr leicht mit Wasser ausgewaschen werden konnte. Diese Verbindung bleibt bei schwachem Glühen vollkommen weiss, indem sie unter Wasserabgabe pyrophosphorsaures Bleioxyd bildet. Vor dem Löthrohre schmilzt sie, krystallisirt aber nicht so characteristisch, wie die vorher angeführten Verbindungen, und erstarrt ohne Feuererscheinung beim Erkalten. Die Analyse dieser Verbindung gab die Formel $2\dot{P}b, \ddot{\dot{P}}, HO$. Zur Darstellung der auf 1 Atom Phosphorsäure 3 Atom Bleioxyd enthaltenden Verbindung wurde essigsaures Bleioxyd mit überschüssigem, phosphorsaurem Natron gefällt, der Niederschlag war aber kein reines, dreibasisches Salz, sondern eine Mengung desselben mit dem Salze von der Formel: $\ddot{\dot{P}}, \dot{P}b_2 + \dot{H}$. Wurde dagegen eine grosse Quantität essigsaures Bleioxyd mit einer zur vollständigen Fällung des Bleis nicht zureichenden Menge phosphorsauren Natrons versetzt, so fiel ein

ein weisser, amorpher Niederschlag zu Boden, der bei 130° getrocknet und darauf geglüht, kaum einen wägbaren Gewichtsverlust erlitt. Die geglühte Masse bestand aus dem Salze von der Formel $\ddot{\dot{P}}\dot{P}b_3$. Der durch anhaltende Digestion der Verbindung $\dot{P}\dot{P}b + \dot{H}$ mit Ammoniak entstehende Körper verlor beim Glühen gleichfalls nur sehr wenig an Gewicht. Diese Verbindung wird in der Hitze vor dem Schmelzen gelb, beim Erkalten wieder weiss, und verhält sich vor dem Löthrohre, wie ihre Verbindungen mit dem Chorblei. Bei der Darstellung derjenigen Verbindungen von Phosphorsäure und Bleioxyd, welche frei von Chlor sind, muss man für die vollkommene Reinheit der dazu verwendeten Lösungen von Chlor Sorge tragen, denn sonst würde sich stets eine der zuerst erwähnten Chlor enthaltenden Verbindungen bilden.

In Folge eines aussergewöhnlichen Verhaltens der phosphorsauren Kalkerde zu Essigsäure wurde Baer veranlasst (Poggend. Annal. LXXV, 152), die Ursachen dieses Verhaltens näher zu erforschen, und einige Verbindungen der Phosphorsäure, namentlich der Pyrophosphorsäure gründlich zu untersuchen. Mitscherlich gab (d. Journ. XXXVI, 233) zuerst an, dass phosphorsaurer Kalk von der Essigsäure vollständig, zuweilen aber nur unvollständig aufgelöst werde, er stellte eine in Essigsäure unlösliche, krystallisirte phosphorsaure Kalkerde dar, gab auch die Bereitungsart derselben an, ohne jedoch die chemische Constitution derselben zu ermitteln. Die Constitution der in Essigsäure unlöslichen, phosphorsauren Kalkerde kann aber verschieden sein, da sowohl unter Umständen die Verbindung der Kalkerde mit der gewöhnlichen Phosphorsäure, als auch die pyrophosphorsaure Kalkerde in Essigsäure schwer löslich ist. Die Zusammensetzung der letzteren giebt Heintz, ohne das Wasser zu berücksichtigen als $\ddot{\dot{P}}\dot{C}a_2$ an. Bringt man zu einer Chlorcalciumlösung eine wässrige Auflösung von gewöhnlichem, phosphorsaurem Natron, so aber, dass letzteres nicht im Ueberschuss zugesetzt wird, so löst sich der Niederschlag auf Zusatz von Essigsäure mit der grössten Leichtigkeit auf. Lässt man umgekehrt das phosphorsaure Natron vorwalten, so löst sich der entstandene Niederschlag zwar auch in Essigsäure auf, aber nach einiger Zeit schiesst daraus die phosphorsaure Kalkerde in Kry-

stallen an, während die erstere Lösung, selbst nach Wochen, noch vollkommen klar bleibt. Das auf diese Weise erhaltene krystallinische Salz ist in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure leicht löslich, in Essigsäure und Wasser ist es schwer löslich. Die in demselben enthaltene Phosphorsäure ist die dreibasische. Vor dem Löthrohre schmilzt dieses Salz kaum, oder nur äusserst schwierig zu einem farblosen Glase. Die Analyse dieser Verbindung führte zu der Formel:

$$\left.\begin{matrix}\dot{Ca}_2\\ \dot{H}\end{matrix}\right\}\ddot{\dot{P}} + 4\dot{H}.$$

Versuche des Verf. eine dem Apatit $CaCl + 3(\dot{Ca}_3\ddot{\dot{P}})$ analog zusammengesetzte Verbindung auf nassem Wege zu erhalten, führten zu keinem günstigem Resultat.

Fällt man eine Lösung von pyrophosphorsaurem Natron durch Chlorcalcium, so verschwindet der voluminöse Niederschlag zwar auch auf Zusatz von Essigsäure, wenn auch weit schwieriger, als bei dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron, aber nach einiger Zeit scheidet sich die pyrophosphorsaure Kalkerde wieder in Krystallen aus der Auflösung ab, wie man denn auch einen krystallinischen Niederschlag aus der essigsauren Auflösung des pyrophosphorsauren Natrons erhält, wenn man eine Auflösung von Chlorcalcium hinzusetzt. Dieser Niederschlag löst sich noch schwieriger, als der vorige in mehr zugesetzter Essigsäure. Der Verf. versuchte, ob die Auflöslichkeit der pyrophosphorsauren Kalkerde durch Wärme vermehrt werde, es stellte sich aber das Gegentheil heraus. Während in der Kälte die in Essigsäure aufgelöste phosphorsaure Kalkerde sich nur allmählich in Krystallen und nach längerer Zeit ausschied, erfolgte die Ausscheidung bei Anwendung von Wärme schneller, und in einem grösseren Massstabe. Der aus einer Auflösung in Essigsäure sich in Krystallen abscheidende, pyrophosphorsaure Kalk, aus einer mit Essigsäure stark versetzten Chlorcalciumlösung und einer Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron dargestellt, gab bei der Analyse die Formel $\dot{Ca}_2\ddot{\dot{P}} + 4\dot{H}$.

Eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron mit Chlorcalcium versetzt, so aber, dass ersteres vorwaltete, gab einen Niederschlag, der den äusseren Eigenschaften nach von dem verschieden zu sein schien, den man erhält, wenn Chlorcalcium

vorwaltet. Die Analyse ergab aber, dass beide Niederschläge gleiche Zusammensetzung haben. — Beim Filtriren einer grösseren Menge des Niederschlages, der aus einer Lösung des pyrophosphorsauren Natrons bei Ueberschuss desselben mit Chlorcalcium erhalten worden war, war während der Nacht eine bedeutende Veränderung vorgegangen. Der den Abend vorher voluminöse Niederschlag hatte sich auf eine geringe Menge eines krystallinischen Niederschlags reducirt. Die durchgelaufene Flüssigkeit, aus der sich auch wenige Krystalle abgesetzt hatten, reagirte noch alkalisch, während die Flüssigkeit, welche noch über einem Theil des nicht filtrirten Niederschlags stand, mit dem die nämliche Veränderung vorgegangen war, die alkalische Reaction verloren hatte, und statt dessen neutral reagirte. Beim Zusammenbringen des Niederschlags mit der Flüssigkeit und Zusatz von pyrophosphorsaurem Natron bis zur alkalischen Reaction zeigte sich, dass nach einiger Zeit die alkalische Reaction wieder verschwand. Es musste der Zusatz von pyrophosphorsaurem Natron mehreremal wiederholt werden, bis dieselbe constant blieb. In diese Verbindung musste nothwendigerweise Natron mit eingegangen sein. Sie war krystallinisch, leicht in Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure, aber nicht in Wasser und einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natron löslich. Die Analyse führte zu der Formel $\dot{Ca}, \dot{Na} + \ddot{\dot{P}} + 4HO$. Das Verschwinden der alkalischen Reaction erklärt sich leicht dadurch, dass zuerst ein Atom $\ddot{\dot{P}}\dot{Na}_2$ durch zwei Atome CaCl zersetzt werden, es bildet sich ein Atom $\dot{Ca}_2\ddot{\dot{P}}$ und zwei Atome NaCl, daher die neutrale Reaction. Wird nun von Neuem pyrophosphorsaures Natron hinzugesetzt, so verbindet sich einfach ein Atom des letzteren mit einem Atom des in der Flüssigkeit vorhandenen pyrophosphorsauren Kalkes, und so lange nicht pyrophosphorsaures Natron in hinreichender Menge zugesetzt ist, wird, weil diese Verbindung von pyrophosphorsaurem Natron in Wasser nicht löslich ist, die alkalische Reaction immer wieder verschwinden.

Der Verf. wurde durch die Arbeit Persoz's (d. J. XLI, 353) veranlasst, die von letzterem Chemiker unbeachtet gelassenen Niederschläge von Kalk, Baryt, Strontian, Talkerde und Silber zu untersuchen, welche derselbe bei Darstellung in pyrophos-

phorsaurem Natron auflöslicher Doppelsalze erhielt. In Folge der Untersuchung gelang es nachzuweisen, dass diese Niederschläge wirkliche Doppelsalze sind. *Das Barytsalz* ist weiss, nicht krystallinisch, in pyrophosphorsaurem Natron völlig unlöslich, nicht aber in Wasser. Die Analyse dieser Verbindung führte zu der sehr complicirten Formel: $6(\dot{B}a_2\dddot{P}) + \dot{N}a_2\dddot{P} + 6\dot{H}$. *Das Strontiansalz* ist nicht krystallinisch, ein weisses Pulver, löst sich leicht in Salzsäure und Salpetersäure. In Wasser ist es etwas löslich, aber nicht in pyrophosphorsaurem Natron. Die Analyse gab die Formel $9\dddot{P}\dot{S}r_2 + \dddot{P}\dot{N}a_2 + 18\dot{H}$. Es ist wohl kaum zu bezweifeln, dass diese Verbindung ein Gemenge ist. *Das Magnesiasalz* erschien als amorpher Niederschlag, hatte ein dem Thonerdehydrat ähnliches Ansehn, ist in Wasser ein wenig löslich, leicht aber in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, eben so in pyrophosphorsaurem Natron. *Das Silbersalz* ist weiss, nicht krystallinisch, wird am Lichte geschwärzt, und ist in einer Auflösung von pyrophosphorsauren Natron nicht ganz unlöslich. In dieser Lösung ist das Silberoxyd nicht zu entdecken, sondern nur erst dann, wenn diese Auflösung einige Zeit mit Salzsäure gekocht worden ist. Für diese Verbindung lässt sich die Formel aufstellen $6\dddot{P}\dot{A}g_2 + \dddot{P}\dot{N}a_2 + 4\dot{H}$.

LXXXII.

Analyse einer Mineralquelle bei Halle.

Von

R. F. Marchand.

Vor einigen Jahren entdeckte Herr Dr. Runde in Dölau (einem etwa zwei Stunden von Halle gelegenen Dorfe), eine Viertelstunde von diesem Orte eine Anzahl von Quellen, deren eine namentlich durch Geschmack und Ansehn die Aufmerksamkeit auf sich zog. Versuche welche Herr Dr. Runde in Beziehung auf medicinische Wirksamkeit angestellt, zeigten z. Th. eine grosse Aehnlichkeit mit der des Ragozci, welche durch die nahe Uebereinstimmung beider in der Zusammensetzung erklärlich wird.

[redacted]

[illegible] Analyse einer Mineralquelle bei Halle.

Die Hauptquelle, umgeben von 3 weniger kräftig fliessenden, und in der Zusammensetzung etwas von ihr abweichenden, minder wichtigen, entspringt unweit der Saale, südlich von derselben, gegenüber dem Dorfe Brachwitz; sie bricht aus einem [illegible] Boden hervor, und führt einen grauen Sand mit sich. Westlich steht der sogenannte alte Porphyr, der das Saalufer begrenzt, im Süden ist die Steinkohlenformation, durch alten Porphyr durchbrochen, im Westen das Kupferschiefergebirge und, wie auch im Süden und Südosten, Porcellanthon und der zum alten Porphyr gehörige, feine Thon. Ein früher bebautes Steinkohlenlager liegt südöstlich bei Dölau.

Die reichlich fliessende Quelle, aus welcher sich zahlreiche Kohlensäurebläsen entwickeln, zeigte bei 6,6° C. der Lufttemperatur 11,6° C., sie ist farblos, setzt nach einiger Zeit Eisenoxydhydrat, gemengt mit kohlensaurem Kalk und Spuren von organischen Stoffen ab, sie besitzt einen prickelnden, salzigen, zugleich Eisen verrathenden Geschmack. Spec. Gew. bei 12° C. = 1,007513. Das Wasser röthet merklich Lakmuspapier.

Die qualitative Analyse ergab: Natron, Magnesia, Kali, Kalk, Eisenoxydul, Thonerde, Chlor, Brom, Jod, Schwefelsäure, Kohlensäure, Kieselsäure, Quellsäure, Phosphorsäure, Spuren von Lithion.

Quantitative Analyse.

600 Grammen Wasser wurden zur Trockne verdampft, der Rückstand schwach geglüht, mit Salzsäure befeuchtet, und in Wasser gelöst; es blieben 0,017 Grm. Kieselsäure zurück = 0,00291%.

Aus der Lösung wurden 0,0108 Grm. Eisenoxyd = 0,0018% niedergeschlagen, welches nur Spuren von Thonerde einschloss.

Die Kalkerde, als oxalsaure Kalkerde gefällt, und in schwefelsaure verwandelt, betrug als solche gewogen 0,280 Grm. oder 0,1153 Grm. CaO = 0,01922%.

Endlich wurde die in der Flüssigkeit enthaltene Magnesia durch phosphorsaures Natron und Ammoniak abgeschieden; sie gab 0,064 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia oder 0,01166 Magnesia = 0,00193%.

Zur Bestimmung der Alkalien dienten gleichfalls 600 Grm. Wasser. Die auf gewöhnlichem Wege abgeschiedenen, alkalischen

Chlormetalle betrugen 5,4352 Grm. aus denen durch Platinchlorid 0,093 Grm. des Kaliumsalzes abgeschieden wurde, oder 0,0284 Grm. Chlorkalium = 0,01795 Kali = 0,00299%. Demnach bleiben 5,4352 — 0,0284 Grm. Chlornatrium = 5,4068 Grm. oder 0,47785% Natron.

Die Menge der Schwefelsäure wurde aus 300 Grm. des Wassers, das mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert war, durch Chlorbaryum bestimmt. Der schwefelsaure Baryt betrug 0,440 Grm. Darin sind enthalten 0,151 Grm. Schwefelsäure = 0,05033%.

Die Menge des Chlors wurde aus 100 Grm. des Wassers, welches mit etwas Salpetersäure versetzt war, durch Ausfällen mit salpetersaurem Silberoxyd gefunden. Es wurden erhalten 2,152 Grm. Chlorsilber = 0,5319% Chlor.

6500 Grm. wurden zur Darstellung der Mutterlauge verwendet, und aus dieser durch salpetersaures Palladiumoxyd 0,0055 Grm. Jodpalladium erhalten. Diesem entsprechen 0,03919 Grm. Jod oder 0,0000613% Jod.

Aus 25200 Grm. Wasser wurde eine Mutterlauge dargestellt, in welcher die Thonerde, Phosphorsäure, Lithion und Brom bestimmt wurden.

Die Menge der Phosphorsäure, als phosphorsaures Eisenoxyd bestimmt, betrug darin 0,024 Grm. oder 0,0137 Grm. Phosphorsäure, = 0,00005%. Die der Thonerde betrug 0,086 Grm. oder 0,00034%. Die Gegenwart des Lithiums konnte nur qualitativ nachgewiesen werden.

Aus der Mutterlauge, zu der der alkoholische Auszug der auskrystallisirten Salze hinzugefügt worden war, wurden, nachdem das Jod durch Palladium, und dieses durch Schwefelwasserstoff entfernt worden war, etwa $\frac{1}{10}$ des Chlors durch Silberoxyd ausgefällt. Es wurden 5,34 Grm. Chlorsilber erhalten, in denen die ganze Brommenge enthalten war. Von dieser wurden 4,7165 Grm. im Chlorstrom geschmolzen, wobei sie 0,036 Grm. an Gewicht verloren. Dieser Verlust entspricht 0,069 Grm. Brom. Demnach sind in der ganzen Wassermenge 0,078 Grm. Brom, oder 0,090 Grm. Brommagnesium enthalten. Diess würde auf 100 Th. Wasser 0,00036 Th. Brommagnesium betragen.

Zur Bestimmung der freien Kohlensäure wurden 2024 Grm. Wasser angewendet. Durch Kochen fiel ein Niederschlag, der

ausser den Spuren von Phosphorsäure. Thonerde, Quellsäure 0,037 Grm. Eisenoxyd (0,00183%) und 0,032 Grm. kohlensaure Kalkerde = 0,00163% enthielt. Die gasförmig aufgefangene Kohlensäure betrug, bei 0° und 760mm gemessen 182 Cubikcentim. Diese wiegen 0,3615 Grm., in 100 Th. also 0,0178 Th. freie Kohlensäure.

Die Zusammensetzung des Wassers ist demnach folgende:

	In 100 Th. sind enthalten.	In 1 Pf. von 7680 Grm. Gran.
Chlornatrium	0,869830	66,800
Chlormagnesium	0,004255	0,320
Jodmagnesium	0,000067	0,005
Brommagnesium	0,00036	0,027
Schwefelsaures Kali	0,00553	0,420
Schwefelsaures Natron	0,03831	2,940
Schwefelsaurer Kalk	0,04454	3,420
Kohlensaurer Kalk	0,00163	0,125
Kohlensaures Eisenoxydul	0,00266	0,200
Kieselsäure	0,00291	0,220
Phosphorsäure, Thonerde, Lithion	Spuren	—
Kohlensäure	0,0178	2,8 Cub.-Zoll
	feste Bestandtheile	74,477 Gran.

LXXXIII.

Ueber die künstliche Pectinsäure.

Von

Sacc.

(Annal. de chimie et de phys. XXV, 218.)

Alle Substanzen, deren Bestimmung ist, mit Leben begabte Wesen zu bilden, sind um so mehr wässrig, leicht zersetzbar und amorph, je wichtiger und je vielfältiger ihr Nutzen ist. Daher kommt es, dass die Eigenschaften der Pectinsäure, welche alle vegetabilischen Substanzen bildet, eben so wenig bekannt, als die des Albumins sind, dessen Flüssigkeit der Natur jede Art der Metamorphose erleichtert.

Da man die Pectinsäure überall bemerkt, wo ein Pflanzenorgan sich entwickelt, und dieselbe nach der Entwickelung wieder verschwindet, so kann man nicht umhin anzunehmen, dass die Pectinsäure zur Bildung des Organs gedient habe. Schon

seit längerer Zeit zeigten uns die Botaniker mit Hülfe des Mikroskops und des Messers, dass sich die Pectinsäure in Holzfaser, sowohl in den Kernen der Schalenfrüchte, als auch in den jungen Stengeln der Pflanzen umwandele.

In dem Safte aller Vegetabilien trifft man Pectinsäure, entweder allein oder mit Rohrzucker, und in allen Puncten, in welchen beide Körper verschwinden, sieht man Stärkemehl, Holzfaser, Bassorin oder Inulin sich bilden. Bassorin und Inulin bilden den nicht unterbrochenen Uebergang der Pectinsäure in Stärkemehl. Durch keinen Versuch ist die Umwandelung des Rohrzuckers in Stärkemehl, höchstens die des Zuckers in Bassorin bei der Bereitung der Milchsäure nach Pelouze's Verfahren, nachgewiesen worden, deshalb gebe ich nur beiläufig an, dass ich bei dem Studium der Entwickelung der Erbsen, den in der Flüssigkeit, welche die Samenlappen dieser Körner tränkt, enthaltenen Rohrzucker und das Albumin, in dem Masse verschwinden sah, als sie in der Reife fortschritten, und Stärkemehl und Legumin erzeugten. Ich übergehe fernere Metamorphosen des Rohrzuckers, und beschäftige mich nur mit der Pectinsäure.

Ich halte mich gleichfalls bei der Bildung des Stärkemehls auf Kosten der Pectinsäure nicht auf, da sich diese Bildung direct nicht beweisen lässt, obgleich das Bassorin und das Inulin durch ihre Zusammensetzung als Mittelglieder auftreten, und den Uebergang mehr als wahrscheinlich machen. Ich werde nur die Umwandelung der Pectinsäure in Holzfaser, und die der Holzfaser in Pectinsäure betrachten.

Die in den Pflanzen so ungemein häufig vorkommende Holzfaser dient nicht nur zur Stütze des Pflanzenkörpers und zum Nutzen der Menschen, sondern sie soll auch das Pflanzenleben erhalten, wenn die Unfruchtbarkeit des Bodens keine Nahrungsmittel darbietet. Es ist ja längst bekannt, dass aus gutem Boden in magres Terrain versetzte Pflanzen welk werden und sterben, wie es bei einem verhungernden Thiere der Fall ist. Hales zeigte es mit der Wage in der Hand, bei der Pappel drei Jahre hintereinander; der Chemiker aber, gewöhnt die Holzfaser als das *caput mortuum* der Vegetation, als den Stoff zu betrachten, der in Gestalt von Humus dem Mineralreiche die organisirte Substanz wieder zurück giebt, theilt die Ansichten der Botaniker nicht, und findet die Analogie zwischen dem Holz der

Vegetabilien und dem Muskelfleische der Thiere keineswegs absolut. Die Physiologen haben in der That in Uebereinstimmung mit den Chemikern nachgewiesen, dass Albumin sich in Muskelfaser umwandele, und dass letztere unter vielen Umständen wieder Albumin bilden könne; die Botaniker haben gezeigt, dass die Pectinsäure durch Organisation Holzfaser bildet, dem Chemiker war es vorbehalten, nachzuweisen, dass auch das umgekehrte stattfindet, und dass der Faserstoff durch Salpetersäure d. h. bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff, wieder in Pectinsäure übergeht.

Die Natur bedient sich zu dieser Metamorphose ohne Zweifel eines eigenthümlichen der Diastase ähnlichen Körpers, welcher die Umwandelung des Stärkemehls in Traubenzucker bewirkt während der Chemiker zur Erreichung eines gleichen Zweckes, eins der kräftigsten chemischen Agentien anwenden muss. Die Substanz, welche schnell und ohne bekannten chemischen Grund das Holz von Obstbäumen in arabisches Gummi umwandelt ist jedenfalls auch der Diastase ähnlich, die Chemiker bewirken diese Metamorphose nur durch Behandeln der Holzfaser mit concentrirter Schwefelsäure. Die pflanzliche Lebenskraft besitzt desshalb zwei auflösende Agentien der Holzfaser, dass eine derselben verwandelt die Holzfaser in Pectinsäure, welche zur Nahrung der Pflanze dient, das andere in arabisches Gummi, welches bekanntlich den Untergang der Pflanze bewirkt. Zwischen Pectinsäure und arabischem Gummi findet dieselbe Beziehung, wie zwischen gutartigem Eiter und solchem, der das baldige Ende des Kranken anzeigt, statt. Die Umwandelung der Holzfaser in Pectinsäure ist desshalb nicht normal, sie findet auch nur in dem Falle statt, in welchem die Pflanze aus dem Boden keine hinreichende Nahrung erhält und niemals dann, wenn die kräftige Pflanze eine zur Assimilationskraft im Verhältniss stehende Nahrung findet.

In unserem Klima zeigen jedoch alle Pflanzen mit perennirendem Stamme, unabhängig von der Natur des Terrains, diese merkwürdige Metamorphose der Holzfaser zu zwei verschiedenen Jahreszeiten; sie tritt stets beim Stillstand der Vegetation ein, ich meine die Entwickelung der Knospen im Frühjahr und im Monat August. In dem ersten Falle benutzt die Pflanze einen Theil der im vergangenen August abgesetzten Holzfaser, und in

dem zweiten einen Theil der im Frühling erzeugten; diese Absorption ist aber im August weit schwächer als im Frühjahre, weil die dann mit Blättern versehene Pflanze sich mindestens zum Theil auf Kosten der Luft und des Bodens ernähren kann, während im Frühjahr die Pflanze, der Luft und der Würzelchen beraubt, von ihrem eignen Körper zehren muss. Man braucht in dieser Jahreszeit nur zwei bis dreimal hintereinander die kräftigsten Bäume zu entblättern und man wird die Pflanze eingehen sehen, eben so wie ein Thier durch wiederholte Blutentziehungen zu Grunde geht.

Die Holzfaser ist ein sehr complicirter Körper, der nach den Untersuchungen von Mulder und Payen als ein wesentlich aus Cellulose bestehender Körper betrachtet werden kann, welche die verschiedenen Arten der Längsfasern bildet; die Cellulose ist mit verschiedenen, fremdartigen Substanzen inkrustirt, wodurch den verschiedenen Holzarten ihr eigenthümlicher Character ertheilt wird. Die Celullose selbst hat in allen Vegetabilien und in jedem Theil derselben die nämlichen Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung, wenn sie vorher vollständig von der Lignose getrennt wurde. Die chemischen Untersuchungen haben nachgewiesen, dass die Lignose weit veränderlicher, als die Cellulose ist, und die Botaniker haben gezeigt, dass sich die Lignose später als die Cellulose bildet; daraus geht hervor, dass die Cellulose der wesentlich nutzbare Theil der Hölzer sei, und dass ihre Eigenschaften studirt werden müssten, wenn man ihre Entstehungsweise und alle ihre Metamorphosen kennen lernen wollte. Die specifisch leichtesten Hölzer enthalten am wenigsten Lignose und werden von den chemischen Reagentien am wenigsten angegriffen; sie eignen sich deshalb vorzugsweise zur Darstellung der reinen Cellulose. Diess war der Grund, die weissen Hölzer zum Gegenstande meiner Untersuchung zu machen; wenn ich unter denselben dem Holze der Fichte (*Abies pectinata*) den Vorzug gegeben habe, so geschah es, weil dieses Vegetabil aus der grossen Familie der Coniferen überall in allen Theilen der Welt und auf jedem Boden angetroffen wird, so dass die für ein Glied dieser Familien entdeckten chemischen Thatsachen, auf alle Glieder Anwendung finden können.

Das von mir angewendete Holz rührt von mehreren Bäumen

mittlerer Grösse her, die auf Kalkboden gewachsen waren; die Späne dieser im Herbst gefällten und im Februar zersägten Bäume wurden so genau als möglich gemischt, daraus sorgfältig alle Rindenstückchen entfernt und zuerst zur Aschenbestimmung angewendet. Die Einäscherung ging leicht vor sich; die Asche war von etwas grauweisser Farbe. Vier Bestimmungen gaben folgende Zahlen, auf bei 100° getrocknetes Holz berechnet; die angewendeten Späne enthielten im Mittel:

Wasserfreies Holz	61,9926
Wasser	38,0074
	100,0000.

I. 0,6782 Grm. Holz gaben 0,0040 Asche;
II. 1,0618 Grm. Holz gaben 0,0050 Asche;
III. 0,9026 Grm. Holz gaben 0,0060 Asche;
IV. 1,8983 Grm. Holz gaben 0,0093 Asche.

In 100 Theilen:

I.	II.	III.	IV.	Im Mittel.
0,5897	0,4708	0,6647	0,4899	0,5538.

Digerirt man das Holz mit käuflicher Chlorwasserstoffsäure, die mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnt ist, wäscht das Holz mit destillirtem Wasser, trocknet bei 100° und verbrennt das getrocknete Holz, so erhält man an blendend weisser Asche:

I. 0,9143 Grm. Holz gaben 0,0005 Asche;
II. 2,0575 Grm. Holz gaben 0,0018 Asche.

In 100 Theilen:

I.	II.	Im Mittel.
0,0546	0,0874	0,0710.

Analyse der Asche des rohen Holzes.

I. 2,9535:
II. 7,2229;
III. 4,9053:
IV. 3,3915;
V. 2,7201;
VI. 1,5026:
VII. 1,6729;
VIII. 18,3286 Grm. Asche gaben:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Kieselerde	0,2108	0,6030	0,6559	0,0885	0,0723	—	—	—
Schwefelsauren Baryt	—	—	—	—	—	0,0054	0,0056	—
Chlorsilber	—	—	—	—	—	—	—	—
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,1259	—	0,2161	—	—	—	—	—
Manganoxydoxydul	0,0600	—	0,0971	—	—	—	—	—
Pyrophosphorsaure Talkerde	0,2524	—	0,3320	—	—	—	—	—
Kohlensauren Kalk	2,1701	—	3,6274	—	—	—	—	—
Chloralkalien	—	—	—	—	—	—	—	3,8540
Kaliumplatinchlorid	—	—	—	—	—	—	—	1,0935.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Kieselerde	7,1373	8,3484	7,4592	0,8964	0,9117	—	—	—
Schwefelsäure	—	—	—	—	—	—	—	—
Phosphorsäure	2,4615	—	2,5442	—	—	—	—	—
Chlor	—	—	—	—	—	—	0,0865	0,0866
Eisenoxyd	1,8013	—	1,8612	—	—	—	—	—
Manganoxydul	1,8893	—	1,8408	—	—	—	—	—
Talkerde	3,1319	—	2,4809	—	—	—	—	—
Kalkerde	41,1444	—	41,4103	—	—	—	—	—
Kali	—	—	—	—	—	—	—	1,6242
Natron	—	—	—	—	—	—	—	9,8360.

Die Zusammensetzung dieser Asche lässt sich demnach auf folgende Weise ausdrücken:

Kieselerde	10,8667
Schwefelsäure	1,2844
Phosphorsäure	3,5569
Chlor	0,1229
Eisenoxyd	2,6018
Manganoxydul	2,6498
Talkerde	3,9873
Kalkerde	58,6475
Kali	2,3076
Natron	13,9751
	100,0000.

Ehe ich die Resultate der Verbrennung anführe, muss ich erwähnen, dass die dabei sich entwickelnde, grosse Menge Stickstoff das Fichtenholz als ein an stickstoffhaltigen Substanzen sehr reiches erscheinen lässt. Dieser Stickstoffgehalt ist wahrscheinlich die Ursache der leichten Veränderlichkeit dieses Holzes, so wie der Begierde gewisser Insecten, dasselbe zu verzehren.

I. 0,4544 Grm. Holz gaben nach Abzug der Asche 0,7676 Kohlensäure und 0,2561 Wasser.

II. 0,3281 Grm. Substanz gaben nach Abzug der Asche 0,5740 Kohlensäure und 0,2005 Wasser.

III. 0,4250 Grm. Substanz gaben nach Abzug der Asche 0,7508 Kohlensäure und 0,2519 Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	Im Mittel.
Kohlenstoff	46,32	47,96	48,42	47,58
Wasserstoff	6,28	9,80	6,60	6,56
Sauerstoff und Stickstoff	47,40	45,24	44,95	45,86
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$C_{21}H_{27}O_{15}$$

welche in 100 Theilen erfordert

Kohlenstoff	47,91
Wasserstoff	6,46
Sauerstoff und Stickstoff	45,63
	100,00.

Wenn man in einer geräumigen Retorte 200 Grm. derselben bei 100° C. getrockneten Späne mit 400 Grm. Wasser und zwei Kilogrammen käuflicher Salpetersäure gelinde sieden lässt, so entwickeln sich anfänglich rothe Dämpfe in reichlicher Menge, die aber bald verschwinden. Das Destillat wird wiederholt in die Retorte zurückgegossen; nach Verlauf einiger Stunden hat das Holz sein Aussehn gänzlich verändert, es ist sehr weiss und breiig geworden, und sitzt zuweilen auf dem Boden der Retorte fest. Der Inhalt der Retorte wird darauf in einen Trichter gebracht, dessen Mündung mit einigen Stücken Glas verschlossen ist, die ablaufende Flüssigkeit enthält 15,3187 Grm. Oxalsäure, entsprechend ungefähr einer dreifachen Menge Cellulose, wenn sich dieselbe, wie es scheint, gleich dem Stärkemehl verhält.

Der Rückstand, der sich auf dem Filter findet, wird mit destillirtem Wasser ausgewaschen, und durch Absetzenlassen in

einem grossen Becherglase gereinigt; in dem Grade als die Säure aus dem Niederschlage verschwindet, welcher anfänglich noch das Ansehn von Holzfaser hat, setzt sich dasselbe immer schwieriger ab; wenn nach Verlauf von zwölf Stunden das überstehende Wasser noch trübe aussieht, so bringt man die Substanz auf Leinwand, giesst sie aus, und trocknet sie dann im Wasserbade, wobei sie ausserordentlich zusammenschwindet. Die weisse und seidenartige Beschaffenheit derselben ist verschwunden, sie ist nun ohne alle Structur und von hellgrauer Farbe; sie hält Wasser mit grosser Hartnäckigkeit zurück, und lässt sich in vollkommen trocknem Zustande leicht in Pulver verwandeln.

Die weisse Substanz zeigte vor dem Trocknen etwas Breiiges, obgleich sie die Structur des Holzes beibehalten hatte; sie bestand aus

92,5964	Wasser
7,4036	feste Substanz
100,0000.	

In einer grossen Menge Wasser löst sich diese Substanz nicht auf; bringt man aber nach dem Mischen mit dem 3 — 4 fachen Volumen dieser Flüssigkeit, einen geringen Ueberschuss von Ammoniak hinzu, so sieht man diese weisse und undurchsichtige Substanz durchscheinend werden, sie schwillt darauf, verschwindet endlich, und bildet eine Lösung; aus letzterer wird sie durch die schwächsten Säuren gänzlich in Gestalt einer farblosen, durchscheinenden Gallerte gefällt, die sich so verdickt, dass man das Gefäss umkehren kann, ohne einen Tropfen Flüssigkeit zu verlieren.

Die aus 200 Grm. Holz erhaltene und bei 100° getrocknete Pectinsäure wiegt 35,6714 Grm., so dass, wenn, was allerdings sehr unwahrscheinlich ist, diese Menge der Gesammtmenge der Cellulose des Fichtenholzes entspricht, letztere zusammengesetzt sein würde aus:

Cellulose	17,8357
Lignose	82,1643
	100,0000.

Die eingeäscherte Pectinsäure hinterliess eine geringe Menge sehr weisser Asche, die wesentlich aus Kieselerde mit Spuren von kohlensaurem Kalk bestand, die ohne Zweifel von einer kleinen Menge oxalsauren Kalkes herrührten.

I. 0,8003 Grm. trockne Pectinsäure hinterliessen 0,0052 Grm. Asche.

II. 0,7015 Grm. Pectinsäure hinterliessen 0,0038 Grm. Asche.

In 100 Theilen:

I.	II.	Im Mittel.
0,65	0,54	0,595

Die Verbrennung dieser Säure mit chromsaurem Bleioxyd gab folgende Resultate:

I. 0,6161 Grm. Pectinsäure gaben nach Abzug der Asche 0,970 Kohlensäure und 0,3231 Wasser.

II. 0,3754 Grm. Substanz gaben nach Abzug der Asche 0,5760 Kohlensäure und 0,2020 Wasser.

III. 0,5165 Grm. Substanz gaben nach Abzug der Asche 0,8070 Kohlensäure und 0,2742 Wasser.

	I.	II.	III.	Im Mittel.
Kohlenstoff	40,83	42,10	42,86	41,93
Wasserstoff	5,86	6,00	5,94	5,93
Sauerstoff	53,31	51,90	51,20	52,14
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese Pectinsäure ist frei von Wasserstoffverbindungen und Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, sie entwickelt mit Natronkalk kein Ammoniak und verkohlt in einer verschlossenen Röhre ruhig ohne sich zu entzünden. Bei gelindem Erhitzen verbreitet sie den Geruch des Caramels, und lässt eine Kohle in halb geschmolzenem Zustande zurück, wie es beim Zucker der Fall ist. Die aus den eben angeführten Analysen abgeleitete Formel ist folgende:

$$C_{14}H_{12}O_{13},$$

sie zeigt folgende Zusammensetzung

Kohlenstoff	42
Wasserstoff	6
Sauerstoff	52
	100.

Durch diese Formel lässt sich leicht die Umwandelung des Holzes in Pectinsäure und die der letztern in Cellulose, Stärke oder einen der mit denselben isomeren Körper erklären. Die Formel des Fichtenholzes ist, wenn man die der Pectinsäure davon abzieht

$$\begin{array}{r} C_{21}H_{17}O_{15} \\ C_{14}H_{12}O_{13} \\ \hline C_{7}H_{5}O_{2}. \end{array}$$

Letztere Formel giebt verdoppelt durch Oxydation und Wasseraufnahme (und es ist bekannt, mit welcher Leichtigkeit beide Processe in den Pflanzen vor sich gehen) ein neues Aequivalent der Pectinsäure, da

$$C_7H_5O_2 \times 2 = C_{14}H_{10}O_4,$$

welche absorbiren

$$7O \text{ und } 2HO = C_{14}H_{12}O_{13},$$

so dass zwei Aequivalente Fichtenholz drei Aequivalente Pectinsäure bilden, wenn sie 7 Aequivalente Sauerstoff und 2 Aequivalente Wasser aufnehmen.

Es ist bemerkenswerth, dass, wenn die Pectinsäure erst einmal bei 100° getrocknet worden ist, sie in Wasser, selbst auf Zusatz von Ammoniak, unlöslich wird; es könnte daher wohl sein, dass die aus dem Holz vermittelst der Salpetersäure ausgezogene Pectinsäure, auf Kosten der Verbindung $C_7H_5O_2$ gebildet würde, und dass es die unlösliche Pectinsäure, welche den Körper des Holzes bildet, gewesen ist, aus der die Oxalsäure entstanden wäre. Auf diese Weise lässt sich erklären, warum das Holz beim Behandeln mit Salpetersäure so wenig Pectinsäure liefert und warum, wenn die Bäume aus Mangel an Nahrung mager würde, die Jahresringe wohl ihren Durchmesser vermindern, aber niemals ganz verschwinden. Die Pectinsäure des Holzes würde demnach zu dem Pectinsäurehydrat in derselben Beziehung stehen wie die Muskelfaser zum flüssigen Eiweiss. Die Umwandelung der Pectinsäure in Cellulose $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder in einen der mit der Cellulose isomeren Körper dürfte in einiger Beziehung zu dem Umstande stehen, durch welchen die jungen Pflanzenorgane und die Samen einen deutlich süssen Geschmack besitzen, wenn in denselben sich die Holzfaser oder die Stärke entwickeln. Diese Ansicht findet darin eine Stütze, dass man nur das Aequivalent der Pectinsäure mit acht zu multipliciren und von dem Producte acht Aequivalente Cellulose abzuziehen braucht, um ein Aequivalent Rohrzucker, fünf Aequivalente Wasser und vier Aequivalente Kohlensäure, zu erhalten, denn:

$$8 \times C_{14}H_{12}O_{13} = C_{112}H_{96}O_{104} \text{ Pectinsäure}$$
$$8 \times C_{12}H_{10}O_{10} = C_{96}H_{80}O_{80} \text{ Cellulose}$$
$$C_{16}H_{16}O_{24} \text{ Differenz}$$
$$C_{12}H_{11}O_{11} \text{ Rohrzucker}$$
$$4 \times CO_2 = C_4O_8 \text{ Kohlensäure}$$
$$5 \times HO = H_5O_5 \text{ Wasser.}$$

Schlüsse.

1. Das Fichtenholz besteht aus unlöslicher Pectinsäure und einer anderen Substanz welche wahrscheinlich Lignose ist; durch Oxydation und Wasseraufnahme entsteht daraus lösliche Pectinsäure.

2. Die Asche des Fichtenholzes besteht wesentlich aus Kalk, wenn der Baum auf kalkhaltigem Boden gewachsen ist.

3. Das Fichtenholz verwandelt sich beim Behandeln mit Salpetersäure, zum Theil in Pectinsäure.

4. Die Pectinsäure kann, wenn sie in der Pflanze selbst in Cellulose oder eine andere stärkemehlartige Substanz umgewandelt worden ist, zu gleicher Zeit Rohrzucker, Kohlensäure und Wasser bilden.

5. Die Pectinsäure erzeugt die stärkemehlartigen Substanzen, und ist der Ausgangspunct aller pflanzlichen Körper.

6. Die wirkliche Formel der Pectinsäure ist:

$$C_{14}H_{12}O_{13}.$$

LXXXIV.

Bestimmungen des Verhältnisses, in welchem der Schwefel in seinen zwei verschiedenen Formen in den schwefel- und stickstoffhaltigen organischen Verbindungen enthalten ist.

Fleitmann (Annal. der Chem. und Pharm. LXVI, 380) bestimmt dasselbe, indem er eine gewogene Menge der zerkleinerten Substanz in einem Kolben einige Zeit mit verdünnter Kalilauge (von 1,27 spec. Gew.) digerirt; nachdem sich die Masse gelöst hat, mit einer hinreichenden Menge frisch gefällten Wismuthoxydhydrates versetzt und mit demselben noch 6—8 Stunden lang, unter häufigem Umschütteln nahe der Siedehitze digerirt oder auch vorsichtig auf dem Sandbade kocht. Nachdem sich aller Schwefel der in der entsprechenden Form in der Substanz enthalten war, mit dem Wismuth zu Schwefelwismuth ver-

einigt hatte, wurde die erkaltete Masse mit Essigsäure übersättigt, um das überschüssig zugesetzte Wismuthoxyd aufzulösen, und darauf filtrirt. Das abfiltrirte und ausgewaschene Schwefelwismuthoxyd wurde durch Schmelzen mit Kali und Salpeter oxydirt, und die entstandene Schwefelsäure auf gewöhnliche Art, als schwefelsaurer Baryt bestimmt. Der Verfasser bestimmte nach dieser Methode den Schwefelgehalt des Eierhäutchens, des Fibrins, Krystallins, Albumins (aus dem Blute eines Esels) und des Caseïns. Diese Bestimmungen gaben folgende Zahlen:

	Totalschwefelgehalt.				Schwefel aus dem Wismuthoxyd.		
	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.
Eierhäutchen	4,14	4,12	4,10	4,26	2,61	2,47	2,45
Fibrin					0,52	0,53	0,50
Krystallin					0,34	0,37	
Albumin (aus Blut)					0,76	1,19	1,03
Caseïn					0,07.		

LXXXV.

Ueber das Carbothialdin.

Redtenbacher und Liebig (Annal. d. Chem. u. Pharm. LXV, 43) stellten dasselbe dar, indem sie reines Aldehydammoniak in Wasser lösten und zu der Flüssigkeit Schwefelkohlenstoff setzten; es scheidet sich dieser Körper nach einigen Minuten in glänzenden, sehr weissen Krystallen ab, die mit Alkohol gewaschen werden. Das Carbothialdin ist in Wasser und kaltem Aether fast unlöslich, schwer in kaltem, leicht in kochendem Alkohol löslich und daraus unverändert krystallisirbar. Durch Uebergiessen von krystallisirtem Carbothialdin mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure erhält man eine farblose Lösung, aus welcher Ammoniak und Alkalien des Carbothialdin unverändert als weissen, krystallinischen Niederschlag fällen; lässt man aber die Lösung einige Zeit lang stehen, so gerinnt sie zu einem weissgelben, in Wasser unlöslichen Brei; mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure gekocht, zerfällt es in Salmiak, Schwefelkohlenstoff und Aldehyd. Setzt man zu einer heissen Lösung von Carbothialdin in Alkohol Oxalsäure und dann Aether, so scheiden sich feine, weisse, haarförmige Krystalle von oxalsaurem Ammoniak ab. In einer alkoholischen Lösung des Carbothialdins be-

wirkt Silberlösung einen ziemlich schwarzen Niederschlag, der bald schwarz wird und sich in Schwefelsilber verwandelt. Die Analyse des Carbothialdins führt zu der Formel:

$$C_5NH_3S_2.$$

Die Bildung des Carbothialdins erklärt sich leicht, denn, wenn man zu den Elementen von 1 Aeq. Aldehydammoniak 1 Aeq. Schwefelkohlenstoff setzt und 2 Aeq. Wasser austreten lässt, so hat man genau die Zusammensetzung dieser organischen Basis.

1 Aeq. Aldehydammoniak	$C_4NH_7O_2$
1 Aeq. Schwefelkohlenstoff	$C \quad S_2$
	$C_5NH_7O_2S_2$
hiervon ab 2 At. Wasser	H_2O_2
bleibt Carbothialdin	$C_5NH_5 \quad S_2.$

LXXXVI.

Ueber die Einwirkung des Lichtes auf Jodbleistärke.

Ueber diesen Gegenstand führt Schönbein (Poggend. Annalen LXXIII, 136) an, dass, wenn man Stärkekleister von gewöhnlicher Consistenz mit so viel, frisch aus Jodkalium und salpetersaurem Bleioxyd dargestellten Jodblei vermengt, dass derselbe stark gelb gefärbt erscheint, und dieses Gemenge, auf Papierstreifen gestrichen, der Einwirkung des directen Sonnenlichts aussetzt, das Gemenge unter diesen Umständen, in Folge von Jodausscheidung, beinahe eben so schnell schwarzblau wird, als diese Streifen eine solche Färbung in einer Chlor- oder Ozonatmosphäre annehmen. Es bedarf nur weniger Secunden, um den gelben Stärkekleister in schwarzblauen umzuwandeln; im Dunklen bleibt derselbe unverändert, im zerstreuten Lichte geht er allmählig aus dem Gelben ins Grüne und darauf ins Schwarzblaue über und diess zwar um so schneller, je grösser die Intensität des Lichtes ist. Der Verfasser ist der Ansicht, dass, da dieser Stärkekleister die empfindlichste Substanz für das Licht ist, welche wir kennen, derselbe angewendet werden könne,

um die verschiedene, chemische Wirksamkeit der Lichtarten zu prüfen, aus welchen das weisse Sonnenlicht zusammengesetzt ist.

LXXXVII.

Ueber eine arsenikhaltige, organische Verbindung aus Buttersäure.

Wöhler erhielt (Annal. d. Chem. u. Pharm. LXVIII, 127) bei der trocknen Destillation eines Gemenges von gleichen Gewichtstheilen buttersaurem Kali und arseniger Säure ein aus zwei Flüssigkeiten bestehendes Destillat, von denen die obere farblos und sauer, die untere durch metallisches Arsenik schwarz gefärbt war; letztere vermischte sich nicht mit ersterer und zeigte einen dem Kakodyloxyd ähnlichen Geruch. Durch abermalige Destillation des ganzen Destillates mit Magnesia und Wasser ging mit dem Wasser ein darin untersinkender, ölartiger, farbloser Körper über, der, in Berührung mit der Luft, orangegelb und dann dunkelbraun wurde. Dieser Körper war von ekelhaftem, kakodylähnlichem Geruche, verbrannte mit weisser Flamme und Arsenikrauch, entzündete sich aber nicht von selbst an der Luft und rauchte auch nicht an derselben. Bei der Digestion mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure nahm er einen Nase und Augen höchst reizenden Geruch an. Die mit überdestillirte, wässrige Flüssigkeit, welche von dem ölartigem Körper viel aufgelöst zu enthalten schien, gab mit Quecksilberchlorid einen dicken, fast weissen Niederschlag, der Kakodylgeruch verschwand gänzlich, und machte einem aromatischen Butyrongeruch Platz. Der Niederschlag löste sich beim Erwärmen und schied sich beim Erkalten in kleinen Krystallen wieder aus. Durch Mischen der ganzen Flüssigkeit mit Zinkspänen und Chlorwasserstoffsäure trat der Kakodylgeruch wieder hervor, das hierbei entweichende Wasserstoffgas hatte die Eigenschaft, an der Luft dicke, weisse Dämpfe zu verbreiten und an eine daran gehaltene Fläche einen orangefarbenen Körper abzusetzen. Bei der Destillation des Gemenges ging ein farbloser, ölartiger Körper, von höchst widerwärtigem Geruche über, der an der Luft rauchte, sich aber nicht

von selbst entzündete. Das zu diesen Versuchen dienende buttersaure Kali war aus Essigäther-freiem Buttersäureäther, vermittelst einer alkoholischen Kalilösung dargestellt worden. Aus dem vorstehenden Versuche folgt, dass sich bei der Destillation von buttersaurem Kali mit arseniger Säure eine dem Kakodyl oder dessen Oxyd analoge Verbindung bildet.

LXXXVIII.

Ueber die quantitative Bestimmung des Harnstoffes.

Bunsen wendete hierzu (Annalen der Chemie und Pharm. LXV, 375) folgende Methode an. 50—60 Grm. Harn werden mit möglichst concentrirter Chlorbaryumlösung, die etwas freies Ammoniak enthält, zur Abscheidung der Harnsäure gefällt und das Filtrat mit ungefähr 2 Grm. festem Chlorbaryum in eine starke Glasröhre hermetisch eingeschlossen, und die Röhre darauf im Oelbade bei einer Temperatur von 220—240° drei bis vier Stunden lang erhitzt. Bei diesem Process zersetzt sich der Harnstoff in kohlensaures Ammoniak, und nach beendigtem Versuche lässt sich aus der Menge des erhaltenen kohlensauren Baryts leicht die Menge des in dem Harn enthaltenen Harnstoffes berechnen. Dieser Versuch giebt ein um so genaueres Resultat, als der Verfasser nachwies, dass Hippursäure und Benzoësäure, so wie andere in dem Harn enthaltene, oder ihm absichtlich beigemengte Stoffe, als Milch, Eiweiss, Blutkuchen, Muskelfaser, Sehnen, Fett, Speichel, Nasenschleim, Harnzucker, Kochsalz, schwefelsaures Natron und phosphorsaures Ammoniak bei einer solchen Temperatur keine Zersetzung unter Kohlensäureabscheidung erleiden. Die einzige hierbei in Betracht kommende Substanz ist die Harnsäure, welche deshalb vor Beginn des Versuches mit ammoniakalischer Barytlösung abgeschieden wird. Der geringe Kreatingehalt des Harnes ist auf die Genauigkeit der Methode ohne wesentlichen Einfluss. Der Verf. bemerkt schlüsslich, dass sich nach dieser Methode in anderthalb Tagen leicht acht bis zehn solcher Harnstoffbestimmungen, ohne grosse

analytische Gewandtheit ausführen lassen; diese Methode lässt sich deshalb als die beste, unter den bisher vorgeschlagenen betrachten.

LXXXIX.

Ueber die Bildung von Harnstoff und Schwefelcyan aus Knallsäure.

Gladstone stellte (Ann. d. Chemie und Ph. LXVI, 7) Knallsilber nach Geigers Methode mit kupferhaltigem Silber dar. Das ausgewaschene Silbersalz wurde mit metallischem Kupfer zusammengebracht, wodurch das Silber ausgeschieden und ein lösliches Kupfersalz gebildet wurde. Nachdem die Flüssigkeit mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt worden war, wurde Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Ausfällung des Kupfers in die Flüssigkeit geleitet. Die filtrirte Lösung enthielt Schwefelammonium, Ammoniak und die entstandenen Zersetzungproducte. Bis zu einem geringen Volumen abgedampft, gab sie mit Salpetersäure so wie mit Oxalsäure einen krystallinischen Niederschlag von Harnstoff, ausserdem enthielt dieselbe die Ammoniakverbindung einer Substanz, welche mit Eisenoxyd die Schwefelcyanreaction zeigte. Beide Substanzen wurden durch Bleioxydhydrat getrennt, die vom Rhodanblei abfiltrirte Flüssigkeit gab beim Abdampfen Krystalle von reinem *Harnstoff*, die Analyse des oxalsauren Salzes führte zu der Formel: $C_2H_4N_2O_2, C_2O_3, HO$. Das Rhodanblei wurde mit Schwefelammonium zersetzt, und der Ueberschuss davon durch Sieden entfernt, in der mit Salpetersäure angesäuerten Flüssigkeit gab salpetersaures Silberoxyd einen weissen Niederschlag von Rhodansilber Ag, C_2NS_2. Die bei dieser Zersetzung stattfindende Reaction lässt sich folgendermassen ausdrücken:

1 At. knallsaures Kupferoxyd-Ammoniak	$CuC_4H_4N_3O_4$
+ 3 At. Schwefelwasserstoff	$H_3 \quad S_3$
gaben	$CuC_4H_7N_3O_4S_3$
1 At. Schwefelkupfer	Cu S
+ 1 At. Harnstoff	$C_2H_4N_2O_2$
+ 1 At. Schwefelcyanwasserstoff	$C_2H\ N \quad S_2$
+ 2 At. Wasser	$H_2 \quad O_2$
	$CuC_4H_7N_3O_4S_2$

XC.

Ueber die chemische Constitution des Cholesterins.

Zwenger fand (Annal. der Chem. und Pharm. LXVI, 5), dass Cholesterin mit concentrirter Schwefelsäure, die mit einem halben Volumen Wasser verdünnt ist, behandelt, in drei neue feste Kohlenwasserstoffe zerfällt, ohne dass Entwickelung von schwefliger Säure oder von einem anderen Gase stattfindet. Die durch Auswaschen von der Schwefelsäure befreite, weisse oder gelbliche Masse wird mit Aether ausgekocht, bis derselbe nichts mehr auflöst. Die gelblich gefärbte, ätherische Lösung enthält zwei Kohlenwasserstoffe, während der ungelöst gebliebene Rückstand der dritte ist. Dieser letztere, das [a]*Cholesterilin*, ist erdig und weiss, er löst sich nicht in Wasser, kaum in Alkohol, sehr wenig nur in Aether, in der Wärme löst er sich in ätherischen Oelen. Chlor zersetzt ihn schon bei gewöhnlicher Temperatur, Schwefelsäure bildet mit ihm eine braunröthliche, harzartige Masse; von rauchender Salpetersäure wird er leicht zersetzt, das Endproduct der Zersetzung scheint Redtenbachers Cholesterinsäure sein. Es schmilzt bei ungefähr 240°. Die Analyse gab die Formel $C_{32}H_{26}$. Die beiden in Aether gelösten Kohlenwasserstoffe werden durch Alkohol gefällt, und der Niederschlag in Aether gelöst. Bei freiwilligem Verdunsten scheidet sich das [b]*Cholesterilin* krystallinisch ab, während das [c]*Cholesterilin* sich erst später als harzartige Masse ausscheidet. Das [b]*Cholesterilin* ist in Wasser unlöslich, eben so in Alkohol, in Aether löst es sich in der Wärme ziemlich leicht; es schmilzt bei ungefähr 255° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Das [b]Cholesterilin verhält sich gegen Säuren, wie das [a]Cholesterilin. Das [c]*Cholesterilin* kann durch wiederholtes Auflösen in Aether und Fällen mit Alkohol rein dargestellt werden; es kann nicht krystallisirt erhalten werden; es schmilzt bei 127° und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen, durchsichtigen, spröden, gelblich gefärbten Masse. Nimmt man für das Cholesterin die Formel $C_{81}H_{69}O_3$ an, so ergiebt sich, dass durch Einwirkung der Schwefelsäure einfach Wasser entzogen und diese drei Kohlenwasserstoffe abgeschieden werden, denn:

$$C_{81}H_{69}O_3 = C_{32}H_{26} + C_{22}H_{18} + C_{27}H_{22} + 3Aq.$$

Die drei Formeln der Gleichung gaben in 100 Theilen:

	$C_{32}H_{26}$.	$C_{22}H_{18}$.	$C_{27}H_{22}$.
Kohlenstoff	88,07	88,00	88,04
Wasserstoff	11,93	12,00	11,96
	100,00	100,00	100,00.

Aus vorstehenden Untersuchungen geht hervor, dass das Cholesterin als das Hydrat eines Kohlenwasserstoffes und zwar eines Kohlenwasserstoffes betrachtet werden muss, der selbst wieder als eine Verbindung von mehreren Kohlenwasserstoffen anzusehen ist.

XCI.

Ueber die Einwirkung des Chloroforms auf die Sinnpflanze (Mimosa pudica).

Von

Prof. ***Marcet*** in Genf.

(Philosophic. Magaz. XXXIV, 130.)

Wenn man ein oder zwei Tropfen reines Chloroform auf die Spitze des allgemeinen Blattstieles der Sinnpflanze bringt, so bemerkt man dass derselbe unmittelbar darauf einschläft, einen Augenblick nachher schliessen sich die Blätter, und zwar so, dass die am Ende eines jeden Zweiges befindlichen den Anfang machen. Nach Verlauf einer bis zweier Minuten, je nachdem die Pflanze mehr oder minder kräftig ist, schlafen auch die unter den chloroformirten Blättern auf demselben Stengel zunächst sitzenden Blätter, ein Blatt nach dem anderen, ein und ihre Blättchen legen sich zusammen; letzteres geschieht aber weniger vollständig als bei den unmittelbar mit dem Chloroform in Berührung gebrachten Blättern. Nach längerer Zeit, je nach der Kräftigkeit der Pflanze, beginnen die Blätter, sich allmählich wieder zu öffnen; bei der Berührung zeigt sich, dass sie gegen dieselbe fast unempfindlich sind. In dieser Erstarrung bleiben die Blätter einige Zeit und erlangen ihre frühere Sensibilität erst nach mehreren Stunden wieder. Wenn sie in diesem Zustand anscheinender Erstarrung von Neuem mit Chloroform behandelt werden, so schliessen sich die Blättchen, wie es oben angegeben worden ist. Erst nach längere Zeit hindurch fortgesetztem Chloroformiren verlieren die Blätter alle Empfindlichkeit, sie erlangen dieselbe erst den folgenden Tag wieder. Zuweilen kommt es auch wohl vor, dass die Pflanze in Folge zu häufig wiederholten Chloroformirens eingeht. Stets liess sich die Wirkung am besten beobachten, wenn das Chloroform rein und die Pflanze besonders empfindlich war.

Eine ähnliche Erscheinung findet statt, wenn man, anstatt das Chloroform auf die Basis des Blattstieles zu bringen, die Blättchen, welche am Ende jedes Zweiges sitzen, mit demselben

benetzt. Die Blätter dieses Zweiges fangen unmittelbar darauf an paarweise einzuschlafen, dasselbe geschieht dann mit dem Blattstiel und zuletzt auch mit den Blättern der andern Zweige desselben Blattstiels. Nach zwei bis drei Minuten folgte das zunächst sitzende Blatt und, wenn die Pflanze kräftig ist, auch die meisten der an demselben Stengel sitzenden Blätter dem Beispiel der andern. Wenn sich nach einiger Zeit die Blätter öffnen, so gerathen sie in denselben Zustand der Gefühllosigkeit wie oben erwähnt wurde.

Eine sonderbare Thatsache bei diesem Phaenomen ist die Weise, auf welche die Einwirkung des Chloroforms von einem Zweige zu dem anderen, und von einem Blatt zu dem andern fortgepflanzt wird, selbst wenn die aufgetröpfelte Flüssigkeit durch Abdampfen verschwindet. Diese Einwirkung, wie wir oben gesehen haben, scheint von dem Blatt zum Stengel und von dem letztern in absteigender Richtung fortgesetzt zu werden; gewöhnlich werden die unter den chloroformirten Blättern sitzenden gar nicht afficirt. Decandolle stellte analoge Experimente mit der Sinnpflanze mit einem Tropfen Salpeter- oder Schwefelsäure an, er bemerkte im Gegentheile, dass sich die Blätter über dem berührten Blatt mit schlossen, ohne die Bewegung nach unten fortzupflanzen (*Physiologie végétale, II, 866*). Diese Beobachtung meines gelehrten Landsmanns findet darin ihre natürliche Erklärung, dass der aufsteigende Saft das Gift mit sich fortnimmt. Woher kommt es nun, dass die Einwirkungen des Chloroforms in entgegengesetzter Richtung nach unten stattfindet? Mag vielleicht der absteigende Saft die Eigenthümlichkeit haben, die narcotischen Effecte dieser eigenthümlichen Verbindung, von einem Theil zu dem anderen zu übertragen, oder existiren vielleicht in dieser Pflanze besondere Organe, die durch gewisse Pflanzengifte auf ähnliche Weise, wie das Nervensystem der Thiere afficirt werden?

Experimente ähnlicher Art über die Empfindlichkeit der Sinnpflanze mit rectificirtem Aether angestellt gaben mir ähnliche Resultate; es zeigte sich aber darin ein Unterschied, dass während ein Tropfen Chloroform auf den allgemeinen Blattstiel eines am Ende des Zweiges der Sinnpflanze befindlichen Blattes gebracht, hinreichte, um die meisten der anderen daruntersitzenden Blätter desselben Zweigs zu schliessen, der Aether gewöhnlich nur auf das Blatt, wirkte, mit welchem er in Berührung kam. Die benachbarten Blätter schienen nicht afficirt zu werden. Ich muss jedoch bemerken, dass meine Versuche mit dem Aether nach den anderen und in einer Jahreszeit angestellt wurden, in welcher die Sensibilität sich zu vermindern begann.

XCII.

Ueber einige neue gechlorte Derivate der Benzoësäure.

Von

Eduard St. Evre.

(Annal. de chim. et de phys. XXV, 484.)

Fremy zeigte in einer vor einigen Jahren veröffentlichten Arbeit, dass man einige Metalloxyde in Säuren verwandeln könne, wenn man die oxydirenden Wirkungen des Chlors und die der concentrirten Lösungen der Alkalien mit einander verbindet. Neuerdings gelangte Cahours beim Studium der Einwirkung des Chlors und des Broms auf Kalisalze organischer Säuren, zur Entdeckung höcht interessanter Körper. Ich nahm mir vor, die flüchtigen Säuren mit 4 Atomen Sauerstoff einer ähnlichen Behandlung zu unterwerfen. Die Beweglichkeit des Moleküls, die Deutlichkeit der Reactionen derartiger Körper und die Schönheit der Derivate machten mir Hoffnung, durch eine neue Reaction auch gleichfalls neue Resultate zu erlangen.

Hauptsächlich beschäftigte ich mich mit der Einwirkung des Chlors auf eine sehr alkalisch gemachte Lösung von benzoësaurem Kali. Unter den verschiedenen Hypothesen, welche die Theorie aufzustellen gestattete und unabhängig von wahrscheinlichen, oder besser, gewissen Substitutionen war besonders eine von vorzüglichem Interesse. Wenn man dem Benzoësäuremolekül $C_{28}H_{12}O_4$ ein Atom Kohlenstoff entziehen könnte, so müsste man eine neue Säure erhalten, deren Beziehungen zu der Phenylreihe nicht zu verkennen sein würden. Diese Säure müsste bei der Destillation über ätzenden Alkalien, durch Verlust zweier Aequivalente Kohlenstoff in Gestalt von Kohlensäure, nothwendigerweise einen Kohlenwasserstoff geben, welcher der Formel

$$C_{20}H_{12}$$

entspräche. Dieser Kohlenwasserstoff müsste endlich, nach Zinin's Methode behandelt, ein mit dem Nicotin isomeres oder

polymeres Alkaloïd geben, wobei jedoch die Substitution des Chlors durch Wasserstoff vorbehalten ist.

Der Versuch konnte allein in diesem Falle entscheiden. Das Resultat meiner Untersuchung ist in Folgendem niedergelegt.

Einwirkung des Chlors auf benzoësaures Kali.

Der erste Versuch bestand darin, durch eine wässrige und stark alkalisch gemachte Lösung von benzoësaurem Kali feuchtes Chlorgas in der Kälte zu leiten. Nach vielfältigen, vergeblichen Versuchen fand ich, dass folgende Verhältnisse gute Resultate gaben:

Grm.	
60	Benzoësäure
200	Aetzkali
300—350	Wasser,

je nach dem Grade der Hydratation des käuflichen Aetzkalis, der durchaus nicht constant ist.

Das Kali wurde bei gelinder Wärme aufgelöst und in die Lösung die Benzoësäure gebracht; ich wartete das Erkalten der Flüssigkeit ab, bevor das Chlorgas hindurchgeleitet wurde. Es ist rathsam, das Gasentwickelungsrohr, durch welches das Chlor in die Flüssigkeit geleitet wird, zur Vermeidung von Verstopfungen, mit einem weiten Rohre zu versehen. Nach Verlauf einiger Zeit bemerkt man, dass die Flüssigkeit gelb, grüngelb, hellgrün und dann von Neuem hellgelb wird, und dabei einen reichlichen Absatz in Gestalt eines grauen, krystallinischen Breies giebt. Während der ganzen Dauer des Operation findet reichliche Kohlensäureentwickelung statt, deren Gegenwart leicht nachzuweisen ist, wenn man einige Blasen des Gases unter Barytwasser auffängt. Eine mit den oben angegebenen Quantitäten ausgeführte Operation dauert ungefähr zwei Tage.

Der Niederschlag besteht 1) aus chlorsaurem Kali, dessen Krystallform durch die Anwesenheit organischer Substanz gänzlich verändert worden ist; unter diesen Umständen erhält man das Salz fast stets in langen, harten und zerbrechlichen, vierseitigen Säulen; 2) aus einer kleinen Menge von unverändertem benzoësaurem Kali; 3) aus dem Kalisalze einer neugebildeten Säure. Endlich bleibt in der überstehenden Flüssigkeit benzoësaures Kali und Chlorkalium gelöst.

Zu der Masse setzt man ungefähr die Hälfte ihres Volumens an Wasser. Man sättigt die Flüssigkeit bei mässiger Wärme mit einem Kohlensäurestrom und beendigt die Sättigung mit einer kleinen Menge verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Die Flüssigkeit wird darauf bis zum Sieden erhitzt, nach und nach löst sich der ausgeschiedene Brei wieder auf, und bald sieht man eine ölartige, bei 115° schmelzende Substanz erscheinen, die hell bernsteingelb gefärbt, dichter als Wasser ist, und sich zuweilen auf dem Boden der Schale, zuweilen aber auch an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt, je nachdem die Flüssigkeit mehr oder weniger concentrirt ist. Durch Decanthiren erhält man die ölartige Substanz, welche nach dem Erkalten fest wird. Die so dargestellte, rohe Säure ist hart, spröde und kaum gelblich gefärbt, sie enthält aber noch bedeutende Mengen von aufgelöster Benzoësäure. Von dieser anhängenden Säure befreit man sie durch wiederholtes Schmelzen in destillirtem, siedendem Wasser; die vollständige Reinigung geschieht durch mehrfach wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol oder einem Gemenge von Alkohol und Aether.

Die auf diese Weise abgeschiedene Benzoësäure wird mit der in der abgegossenen Flüssigkeit enthaltenen, vereinigt, dann durch Leinwand filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Durch sorgfältiges Auspressen und Schmelzen in einer Schale mit der kleinen Menge des darin enthaltenen Wassers, erhält man eine oft beträchtliche Menge der in Frage stehenden Säure, die bei dem ersten Ausscheiden gelöst zurückgehalten wurde.

Die reine Säure erscheint in mikroskopischen, blumenkohlartigen Gruppirungen. Unter dem Mikroskope bemerkt man nadelförmige, vierseitige Säulen.

Sie schmilzt bei 150°. Die Dichtigkeit derselben beträgt im geschmolzenen Zustande 1,29. Sie siedet bei 215°.

Sie ist ohne Zersetzung flüchtig; während der Destillation setzt sie sich an den Wänden der Retorte in glatten Nadeln von Fettglanz ab, die um einen gemeinschaftlichen Mittelpunct gruppirt sind.

Der Geruch ist, besonders wenn die Säure geschmolzen worden ist, stark und durchdringend, wie es im Allgemeinen bei allen gechlorten Producten der Fall ist, der Geruch ist aber gänzlich von dem der ursprünglichen Säure verschieden.

Die Analyse dieses Körpers gab mir folgende Resultate:

I. 0,439 Grm. Substanz gaben 0,119 Wasser und 0,837 Kohlensäure; 0,332 Grm. derselben Substanz gaben 0,216 Chlorsilber.

II. 0,270 Grm. Substanz gaben 0,090 Wasser und 0,510 Kohlensäure; 0,264 Grm. derselben Substanz gaben 0,254 Chlorsilber.

III. 0,442 Grm. Substanz gaben 0,139 Wasser und 0,812 Kohlensäure; 0,264 Grm. derselben Substanz gaben 0,256 Chlorsilber.

IV. 0,325 Grm. Substanz gaben 0,509 Chlorsilber.

V. 0,311 Grm. Substanz gaben 0,095 Wasser und 0,571 Kohlensäure; 0,439 Grm. derselben Substanz gaben 0,449 Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	49,72	51,51	50,09	—	50,06
Wasserstoff	2,87	3,70	3,50	—	3,39
Chlor	23,90	23,54	23,73	23,72	24,15
Sauerstoff	23,61	21,25	21,68	—	22,40
	100,00	100,00	100,00		100,00.

Die Formel

$$C_{12}H_5ClO_4$$

verlangt:

		In 100 Theilen.
C_{12}	72	50,00
H_5	5	3,47
Cl	35	24,30
O_4	32	22,23
	144	100,00.

In Bezug auf die Zusammensetzung ist zu ersehen, dass die neue Säure sich der Phenylreihe anschliesst, zu welcher sie in sehr einfacher Beziehung steht. Denkt man sich das Chlor durch Wasserstoff ersetzt, so hätte man $C_{12}H_6O_4$. Nimmt man für die Formel des Alkohols der Phenylreihe die Formel

$$C_{12}H_6O_2$$

an, so würde dieser letztere Körper der fraglichen Säure in derselben Beziehung stehen, wie ein Aldehyd zu der Säure, die aus denselben durch Absorption zweier Aequivalente Sauerstoff entsteht.

Von diesem Standpuncte aus betrachtet, glaubte ich dieser Säure den Namen *einfach gechlorte Phenissäure* geben zu

müssen. Beim Studium der Reactionen derselben wurde ich aber veranlasst dieser Säure den Namen *einfach gechlorte Niceïnsäure* oder *Chlorniceïnsäure* zu geben, wegen der Kohlenwasserstoffe, die aus derselben entstehen können.

Die Chlorniceïnsäure verbindet sich beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure mit derselben, und bildet eine Säure, deren Barytsalz löslich ist, und wahrscheinlich durch die Formel

$$2SO_3, C_{12}H_4ClO_3, BaO, HO$$

wie das entsprechende benzoëschwefelsaure Salz ausgedrückt werden kann.

Durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure entsteht eine eigenthümliche Nitrosäure, auf die ich später zurückkommen werde.

Mit Kalk oder Baryt unter den passenden Bedingungen destillirt, entstehen zwei Kohlenwasserstoffe, von denen der erste flüssig, der zweite fest ist. Diese Säure widersteht einem Strom trocknen Chlorgases, selbst unter Mitwirkung der Wärme; eben so der entchlorenden Einwirkung des Kaliumamalgams.

Chlorniceïnsaures Silberoxyd. Auf die gewöhnliche Weise aus alkoholischen Flüssigkeiten dargestellt, scheidet sich dieses Salz in Gestalt weisser Flocken aus, welche sich durch Waschen und Trocknen in ein krystallinisches Pulver verwandeln.

Die Resultate der Analyse dieses Salzes sind:

I. 0,502 Grm. Substanz gaben 0,094 Wasser und 0,538 Kohlensäure; 0,404 Grm. derselben Substanz gaben nach dem Glühen 0,175 Silber.

II. 0,383 Grm. Substanz gaben 0,070 Wasser und 0,410 Kohlensäure; 0,501 Grm. derselben Substanz gaben nach dem Glühen 0,216 Silber.

In 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	29,22	29,19
Wasserstoff	2,08	2,03
Chlor	—	—
Silber	43,31	43,11
Sauerstoff	—	—

Die Formel

$$C_{12}H_4ClO_3AgO$$

verlangt:

C_{12}	72	28,68
H_4	4	1,59
Cl	35	13,94
Ag	108	43,02
O_4	32	12,77
	251	100,00.

Chlornicelnsaures Ammoniak. Frisch, durch directe Sättigung der in Alkohol gelösten Nicelnsäure mit Ammoniak dargestellt, krystallisirt das chlornicelnsaure Ammoniak in breiten, glimmerartigen Blättchen, die sich am Lichte verändern, sich braun färben und Lackmuspapier röthen. Im reinen Zustande ist dieses Salz schmelzbar und ohne Zersetzung flüchtig.

Die Analyse dieses Salzes gab mir folgende Resultate:

I. 0,466 Grm. Substanz gaben 0,222 Wasser und 0,769 Kohlensäure.

II. 0,351 Grm. gaben 28,1 Kubikcentimeter Stickstoff bei 16° und 756 Millimeter Barometerstand.

Diess beträgt in 100 Theilen:

C	45,00
H	5,29
N	8,99.

Die Formel

$$C_{12}H_5ClO_4, NH_3$$

erfordert:

C_{12}	72	44,72
H_8	8	4,96
Cl	35	21,73
O_4	32	19,90
N	14	8,69
	161	100,00.

Chlornicelnsaures Aethyloxyd. Diese Verbindung erscheint als farblose Flüssigkeit von 0,981 spec. Gewichte bei 10°. Sie siedet bei 230°. Man erhält sie auf die gewöhnliche Weise vermittelst eines Stromes Chlorwasserstoffgas; durch Rectification über Bleiglätte befreit man sie von der möglicherweise zurückgehaltenen Säure.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,505 Grm. Substanz gaben 0,237 Wasser und 1,037 Kohlensäure; 0,266 Grm. derselben Substanz gaben 0,220 Chlorsilber.

II. 0,301 Grm. Substanz gaben 0,141 Wasser und 0,618 Kohlensäure.

In 100 Theilen:

C	55,99	55,98
H	5,21	5,20
Cl	20,23	—

Die Formel

$$C_{16}H_9ClO_4$$

erfordert:

C_{16}	96	55,87
H_9	9	5,23
Cl	35	20,34
O_4	32	18,56
	172	100,00.

Chlorniceïnsaures Amid. Man erhält diese Verbindung leicht, wenn man in einem Gefässe eine weingeistige Lösung des Aethers mit Ammoniak zusammenbringt. Die Amidverbindung krystallisirt beim Abdampfen in farblosen, fettglänzenden Nadeln, die bei 108° schmelzen. Die Bestimmung des Stickstoffs wurde nach der Methode von Will und Varrentrapp vorgenommen.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

I. 0,670 Grm. Substanz gaben 0,999 Doppelchlorür.

II. 0,330 Grm. Substanz gaben 0,480 Doppelchlorür.

III. 0,505 Grm. Substanz gaben 0,196 Wasser und 0,936 Kohlensäure; 0,442 Grm. derselben Substanz gaben 0,669 Doppelchlorür.

IV. 0,510 Grm. Substanz gaben 0,195 Wasser und 0,944 Kohlensäure.

Dies giebt in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
C	—	—	50,54	50,47
H	—	—	4,30	4,24
Cl	—	—	—	—
N	9,48	9,25	9,58	—

Die Formel

$$C_{12}H_4ClO_2, NH_2$$

verlangt

C_{12}	72	50,34
H_6	6	4,19
Cl	35	24,47
N	14	9,79
O_2	16	11,21
	143	100,00.

Der Einwirkung oxydirender Agentien ausgesetzt, giebt die Chlorniceïnsäure einige interessante Producte. Durch rauchende

Salpetersäure wird diese Säure heftig angegriffen, aufgelöst, und es bildet sich ein neuer, stickstoffhaltiger, in Alkohol löslicher Körper, der in kleinen glimmerartigen, fettglänzenden Schuppen krystallisirt. Dieser Körper besteht aus Niceïnsäure, in welcher das Wasserstoffatom durch Untersalpetersäure ersetzt worden ist.

Die Analyse dieses Körpers gab folgende Zahlen:

I. [redacted] Grm. Substanz gaben 0,084 Wasser und 0,557 Kohlensäure; 0,515 Grm. derselben Substanz gaben 0,386 Chlorsilber. 0,301 Grm. derselben Substanz gaben 21,2 Kubikcentimeter Stickstoff bei 16° Temperatur und 756 Millimeter Druck.

II. 0,301 Grm. Substanz gaben 0,099 Wasser und 0,696 Kohlensäure; 0,382 Grm. derselben Substanz gaben 0,294 Chlorsilber; 0,443 Grm. derselben Substanz gaben 30,7 Kubikcentimeter Stickstoff bei 15° und 735 Millimeter Barometerstand.

III. 0,430 Grm. Substanz gaben 32,5 Kubikcentimeter Stickstoff bei 15° Temperatur und 749 Millimeter Barometerstand.

IV. 0,336 Grm. Substanz gaben 23,67 Kubikcentimeter Stickstoff bei 15° Temperatur und 749 Millimeter Barometerstand.

Dies beträgt in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
C	[redacted]	37,88	—	—
H	2,31	2,19	—	—
Cl	18,34	18,35	—	—
N	7,78	7,67	7,87	7,76.

Die Formel

$$C_{12}\left\{\begin{matrix}(C H_4)\\(N O_4)\end{matrix}\right\} O_4$$

erfordert

C_{12}	72	38,04
H_4	4	2,11
Cl	35	18,51
N	14	7,40
O_8	64	33,94
	189	100,00.

Als ich die Mutterlauge, aus welcher sich die Nitroniceïnsäure abgesetzt hatte, abdampfte und einer ferneren Untersuchung unterwarf, erhielt ich das eine Mal ein in langen, weissen Nadeln krystallisirtes Product, dessen Zusammensetzung sich von der des vorstehenden Körpers unterscheidet. Es hatte stets Substitution des untersalpetersauren Dampfes und Verbrennung der

Kohlenstoffs stattgefunden, wie aus folgenden Analysen hervorgeht.

I. 0,503 Grm. Substanz gaben 0,104 Grm. Wasser und 0,623 Kohlensäure; 0,612 Grm. derselben Substanz gaben 0,492 Chlorsilber.

II. 0,301 Grm. Substanz gaben 22,27 Kubikcentimeter Stickstoff bei 15° und 750 Millimeter Barometerstand.

In 100 Theilen geben diese Resultate:

C	32,77
H	2,29
Cl	19,67
N	8,15

Die Formel

$$C_{10}\begin{Bmatrix} H_4 \\ NO_4 \end{Bmatrix} ClO_4$$

erfordert

C_{10}	60	33,89
H_4	4	2,26
Cl	35	19,78
N	14	7,90
O_8	64	36,17
	177	100,00.

Diese Verbindung würde demnach isomer sein, mit der Citraconsäure, $C_{10}H_6O_8$, von deren Wasserstoffäquivalenten das eine durch Chlor, das andere durch Untersalpetersäure ersetzt worden ist. Mangel an Substanz verhinderte mich an einer gründlicheren Untersuchung dieses Körpers. Der Ueberschuss an Stickstoff bei der Stickstoffbestimmung rührte wahrscheinlich von einer Beimischung von Nitroniceïnsäure her.

Gestickstoffter chlorsalpetersaurer Aether. Bei der Analyse dieser Verbindung erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,359 Grm. Substanz gaben 0,121 Wasser und 0,576 Kohlensäure; 0,403 Grm. derselben Substanz gaben 0,260 Chlorsilber; 0,255 Grm. derselben Substanz gaben 15,4 Kubikcentimeter Stickstoff bei 12° und 745 Millimeter Barometerstand.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

C	43,75
H	3,74
Cl	15,78
N	6,69
O	31,14
	100,00.

Die Formel

$$C_{12}H_3ClNO_7, C_4H_5O$$

erfordert:

C_{16}	96	44,23
H_8	8	3,68
Cl	35	16,12
N	14	6,44
O_8	64	29,53
	217	100,00.

Dieser Aether ist fest und krystallisirt in farblosen, breiten Schuppen.

Einfachgechlortes Nicen. Wenn man einfachgechlorte Niceïnsäure bei Gegenwart von überschüssigem Aetzkali oder Aetzbaryt zu destilliren versucht, so findet eine ziemlich complicirte Reaction statt. Zuerst geht eine etwas bräunlich gefärbte Substanz über, dann scheint die Reaction einige Augenblicke still zu stehen. Bei fortgesetzter Anwendung der Wärme, sieht man in dem Halse der Retorte ein festes, citronengelbes Product sich condensiren, zu gleicher Zeit findet in dem Innern der Retorte eine theilweise Zersetzung statt und es bleibt ein kohliger Rückstand. Behandelt man denselben mit Wasser, so entdeckt man darin grosse Mengen von Chlorcalcium. Dieser Versuch bestätigt den von Hoffmann vollkommen. Dieser Chemiker fand in der That, dass bei der Destillation des Chloranilins über die Alkalihydrate in der Dunkelrothglühhitze, normales Anilin wieder erzeugt werde. Paul Thenard fand seinerseits, dass, wenn man über bis zur Rothglühhitze erhitzten Kalk gechlorten Aether leitet, man Kohlenwasserstoffe erhält, deren Molekül sich verdoppeln oder selbst vervierfachen lässt. Diese Thatsachen erklären den Vorgang in dem vorstehenden Versuche. Das bei der Destillation zuerst übergehende Product ist, oder sollte vielmehr sein (da es sehr schwierig ist, es im Zustande vollkommener Reinheit darzustellen) ein gechlorter Kohlenwasserstoff, welcher der Niceïnsäure entspricht und von derselben direct derivirt. Das zweite Product ist ein vielfach salpetersaurer Kohlenwasserstoff, der gänzlich oder zum Theil entchlort ist, je nachdem die Operation mit mehr oder weniger Erfolg geleitet worden ist. Beide endlich können, um kurz ihr allgemeinstes Kennzeichen anzugeben, beim Behandeln nach Zinins Verfahren, entsprechende Alkaloïde oder mindestens Körper erzeugen, welche in der Säure löslich, und daraus durch Mineralsäuren wieder fällbar sind. Die einfach gechlorte Niceïnsäure verliert also

bei Gegenwart kaustischer Alkalien zwei Aequivalente Kohlensäure, und erzeugt einen ersten Kohlenwasserstoff, für welchen ich den Namen *einfach gechlortes Nicen* vorschlage.

Zur Darstellung desselben kann man sich der einfach gechlorten Niceïnsäure, wie man sie durch directe Sättigung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure erhielt, bedienen. Von dem möglicherweise beigemengten Benzin befreit man es durch vorsichtige Destillation aus dem Oelbade bei einer Temperatur von 90° und durch einen Strom von Kohlensäure- oder Wasserstoffgas, da sich dieser Körper durch Sieden bei Zutritt der Luft verändern kann. Wenn kein Benzin mehr übergeht, so erhöht man die Temperatur auf 290—295°, bei welcher Temperatur der grösste Theil der Flüssigkeit übergeht. Es bleibt dann ein Rückstand, der bald zu einer Masse erstarrt; er enthält festen Kohlenwasserstoff mit mehr oder minder grossen Quantitäten von einfach gechlortem Nicen gemischt, das durch so lange fortgesetztes Sieden etwas verändert worden ist.

Auf diese Weise dargestellt, zeigt das einfach gechlorte Nicen folgende Eigenschaften. Es erscheint, als kaum bernsteingelbgefärbte Flüssigkeit, die nach einigen Wochen durch die Gegenwart der in den Flaschen eingeschlossenen Luft eine dunklere Farbe annimmt. Das specifische Gewicht derselben beträgt bei 10° Temperatur 1,141. Sie siedet bei 292—294°. Bei der Analyse erhielt ich folgende Zahlen:

I. 0,255 Grm. Substanz gaben 0,134 Wasser und 0,571 Kohlensäure; 0,347 Grm. derselben Substanz gaben 0,491 Chlorsilber.

II. 0,530 Grm. Substanz gaben 0,259 Wasser und 1,181 Kohlensäure; 0,401 derselben Substanz gaben 0,569 Chlorsilber.

III. 0,245 Grm. Substanz gaben 0,125 Wasser und 0,544 Kohlensäure; 0,302 Grm. derselben Substanz gaben 0,429 Chlorsilber.

IV. 0,325 Grm. Substanz gaben 0,158 Wasser und 0,722 Kohlensäure; 0,432 derselben Substanz gaben 0,613 Chlorsilber.

V. 0,305 Grm. Substanz gaben 0,147 Wasser und 0,677 Kohlensäure; 0,279 derselben Substanz gaben 0,395 Chlorsilber.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
H	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Cl	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Die Formel

$$C_{10}H_5Cl$$

erfordert

C_{10}	60	60
H_5	5	5
Cl	35	35
	[illegible]	[illegible]

Diese Analysen zeigten fortwährend einen geringen Verlust an Chlor und im Gegentheile einen fast constanten Ueberschuss an Kohlenstoff und Wasserstoff. Es war mir unmöglich, genauere Resultate zu erlangen, da die beiden Kohlenwasserstoffe sich gegenseitig durch Massenwirkung aufzulösen scheinen, und nur äusserst schwierig von einander getrennt werden können.

Bestimmung der Dampfdichtigkeit.

Zwei Versuche gaben folgende Resultate:

I.	Gewichtszunahme des Ballons	0,513	
	Volumen des Ballons	171	Kubikcentim.
	Aeussere Temperatur	18°	
	Temperatur des Dampfes	300°	
	Quecksilbersäule	756	Millimeter
	Gefundene Dichtigkeit	7,25	
II.	Gewichtszunahme des Ballons	0,613	
	Volumen des Ballons	186	Kubikcentim.
	Aeussere Temperatur	16°	
	Temperatur des Dampfes	322°	
	Quecksilbersäule	759	Millimeter
	Gefundene Dichtigkeit	7,52.	

Die Formel giebt:

C_{10}	8,44
H_5	0,68
Cl	4,84
	13,96

$$\frac{13,96}{2} = 6,98.$$

Einfach gechlortes Nitronicen. Das einfach gechlorte Nicen wird von rauchender Salpetersäure mit grosser Heftigkeit angegriffen. Nach beendigter Reaction behandelt man die Masse mit Alkohol, wodurch das neue Product und eine zu gleicher Zeit entstandene, harzähnliche Substanz aufgelöst wird. Letztere scheidet sich als weniger löslich zuerst aus, und nach zwei bis

dreimaligem Umkrystallisiren erhält man das erste Product von hinlänglicher Reinheit. Es krystallisirt in langen, seidenartigen, bernsteingelben Nadeln, die in Alkohol und Aether löslich sind. Die Resultate der Analyse sind:

I. 0,533 Grm. Substanz gaben 0,129 Wasser und 0,799 Kohlensäure; 0,615 Grm. derselben Substanz gaben 0,614 Chlorsilber; 0,295 derselben Substanz gaben 22,7 Kubikcentimeter Stickstoff bei 11° Temperatur und 752 Millimeter Barometerstand.

II. 0,409 Grm. Substanz gaben 0,110 Wasser und 0,614 Kohlensäure; 0,307 derselben Substanz gaben 0,298 Chlorsilber; 0,302 derselben Substanz gaben 23,1 Kubikcentimeter Stickstoff bei 11° und 752 Millimeter Barometerstand.

III. 0,400 Grm. Substanz gaben 31,1 Kubikcentimeter Stickstoff bei 11° und 755 Millimeter Barometerstand.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen;

	I.	II.	III.
C	40,87	40,96	—
H	2,68	2,98	—
N	8,65	8,59	8,77
Cl	24,42	23,75	—
O	23,38	23,72	—
	100,00	100,00.	

Die Formel:

$$C_{10}H_4ClNO_4$$

erfordert:

C_{10}	60	41,37
H_4	4	2,75
N	14	9,65
Cl	35	24,13
O_4	32	22,10
	145	100,00.

Um das Alkaloïd zu erhalten wird das Nitronicen in Alkohol gelöst, durch Ammoniak und dann durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Die Flüssigkeit nimmt bald eine braune und dann eine dunkelhyacinthrothe Farbe an. Nach Verlauf von einigen Stunden, wenn kein Absatz sich bildet, leitet man von Neuem einen Strom Ammoniak und Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit. Man dampft dann siedend ein, und hat hierauf nur noch nöthig, den Rückstand mit verdünnter und reiner Chlorwasserstoffsäure zu behandeln und zu filtriren. Die Flüssigkeit nimmt eine goldgelbe Färbung an, die von der Gegenwart eines neuen Salzes herrührt.

In Bezug auf den Ursprung und die Zusammensetzung dieses Körpers, schlage ich für denselben den Namen *Chlornicin* und den Namen Nicin für *das* Alkaloid vor, das aus der entchlorten Nicinsäure entsteht und noch nicht dargestellt wurde. Das chlorwasserstoffsaure Chlornicin krystallisirt in zarten Prismen, von denen gewöhnlich drei und drei um einen gemeinschaftlichen Mittelpunct gruppirt sind, so dass dadurch ziemlich regelmässige, geometrische Figuren entstehen. Diese Krystalle sind von hellgelber Farbe. Sie lösen sich selbst in der Kälte leicht in Wasser. Nach einiger Zeit bräunten sich dieselben am Lichte durch die in den Gläsern enthaltene Luft, und sie zersetzen sich allmählich. Beim Behandeln mit Wasser löst sich dieses Salz von Neuem auf, und wenn man filtrirt, bleibt auf dem Filter ein bräunlicher Absatz zurück. Das durch mehrere Krystallisationen gereinigte Salz reagirt gegen Lackmuspapier stets etwas sauer. In concentrirter Lösung wird es durch Platinchlorid und Quecksilberchlorid, so wie durch eine Gerbsäurelösung gefällt. Setzt man zur concentrirten Lösung einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit, so nimmt dieselbe sogleich eine hyacinthrothe Farbe an, und das mit der Chlorwasserstoffsäure verbunden gewesene Alkaloid fällt in braunen Flocken nieder.

Die Analysen dieses Salzes gaben folgende Resultate:

I. 0,209 Grm. Substanz gaben 0,103 Wasser und 0,308 Kohlensäure; 0,237 Substanz gaben 22,8 Kubikcentimeter Stickstoff bei 11° und 755 Millimeter Barometerstand.

II. 0,188 Grm. Substanz gaben 0,093 Wasser und 0,279 Kohlensäure; 0,178 Grm. derselben Substanz gaben 0,332 Chlorsilber.

III. 0,159 Grm. Substanz gaben 0,295 Chlorsilber; 0,189 Grm. derselben Substanz gaben 15,8 Kubikcentimeter Stickstoff bei 11° und 755 Millimeter Barometerstand.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
C	40,18	40,46	—
H	5,47	5,49	—
Cl	—	45,64	45,40
N	10,38	—	9,44.

Die Formel

$$C_{10}H_6ClN, ClH$$

erfordert:

C_{10}	60	39,73
H_7	7	4,63
Cl_2	70	46,35
N	14	9,29
	151	100,00.

Chlornicin. Wenn man das chlorwasserstoffsaure Salz mittelst Ammoniak fällt, so erscheint das Chlornicin in Gestalt brauner Flocken, die sich in einer grossen Menge Wasser lösen. Einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Essig- oder Oxalsäure bewirken sogleich in der Kälte dasselbe. Wenn die Flüssigkeit einige Zeit lang sich selbst überlassen geblieben war, so wird, selbst wenn man vorher so genau wie möglich gesättigt hatte, beim Waschen mit Wasser die Flüssigkeit in Folge der Zersetzung des Productes ammoniakalisch werden. Das Product selbst besitzt übrigens keine alkalische Reaction, es ist in kleiner Menge in Aether löslich, und beim Abdampfen der Lösung scheidet es sich als bräunlich gefärbtes Oel aus. Dieses Oel löst sich von Neuem und ohne Zersetzung in verdünnter, kalter Salzsäure; versucht man aber durch Ammoniak zu fällen, so fällt eine Substanz nieder, welche sich nach ihren physikalischen Eigenschaften ganz wie das Paraniceïn verhält. Mangel an Substanz verhinderte mich, dieses letztere Product zu studiren; wegen der Leichtigkeit, mit welcher sich dieser Körper zersetzt, ist die Analyse eine ausserordentlich schwierige. Die Zahlen der am besten unter sich mit der berechneten Formel stimmenden Analyse sind folgende:

I. 0,175 Grm. Substanz gaben 20,59 Kubikcentimeter Stickstoff bei 11° und 749 Millimeter. 0,182 Grm. derselben Substanz gaben 0,092 Wasser und 0,344 Kohlensäure; 0,201 Grm. Substanz gaben 0,243 Chlorsilber.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

C	51,54
H	5,61
Cl	29,58
N	13,39
	100,12.

Die Formel

$$C_{10}H_6NCl$$

erfordert:

C_{10}	60	52,18
H_6	6	5,21
Cl	35	30,43
N	14	12,18
	115	100,00.

Die mir noch zu Gebote stehende kleine Menge Substanz wendete ich zur Darstellung einiger Salze an.

Essigsaures Chlornicin. Der Chlornicinniederschlag wird schnell ausgewaschen, und unmittelbar darauf in den leeren Raum gebracht; der Recipient der Luftpumpe wird dabei mit schwarzem Papier umwickelt. Wenn die Substanz getrocknet ist, wird sie in verdünnter Essigsäure gelöst und im luftleeren Raume verdampft.

Das essigsaure Chlornicin krystallisirt in vierseitigen, hellgelb gefärbten Säulen, die sich am Lichte und in feuchter Luft verändern. Dieses Salz reagirt stets sauer, selbst wenn es durch wiederholte Krystallisationen gereinigt worden ist.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,207 Grm. Substanz gaben 0,118 Wasser und 0,361 Grm. Kohlensäure; 0,310 Grm. derselben Substanz gaben 0,248 Chlorsilber; 0,252 Grm. derselben Substanz gaben 19,7 Kubikcentimeter Stickstoff bei 13° und 753 Millimeter Barometerstand.

II. 0,109 Grm. Substanz gaben 0,090 Chlorsilber; 0,214 Grm. derselben Substanz gaben 16,1 Kubikcentimeter Stickstoff bei 13° und 753 Millimeter Barometerstand.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.
C	47,557	—
H	6,32	—
Cl	19,56	20,00
N	8,72	8,10.

Die Formel

$$C_{10}H_6ClN, C_4H_4O_4$$

erfordert:

C_{14}	84	48,00
H_{10}	10	5,71
Cl	35	20,00
N	14	8,00
O_4	32	18,29
	175	100,00.

Chlorplatin-Chlornicin. Man stellt es dar, wenn man zu einer wässrigen Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes eine

Lösung von Platinchlorid setzt. Concentrirt man vorsichtig die Flüssigkeiten, so bildet sich bald ein körniger, tief gelbgefärbter Niederschlag, der aus dem fraglichen Salze besteht. Man hat nur nöthig, das Salz mit Aether zu waschen, der eine Menge desselben, aber auch zu gleicher Zeit das überschüssig zugesetzte Platinchlorid löst; der Rückstand wird anfangs im Wasserbade, zuletzt im leeren Raume getrocknet.

Die Resultate meiner Analyse sind:

I. 0,207 Grm. Substanz gaben 0,036 Wasser und 0,143 Kohlensäure; 0,311 Grm. derselben Substanz gaben 0,094 Platin beim Glühen; 0,259 Grm. derselben Substanz gaben 0,462 Chlorsilber.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

C	18,83
H	1,93
Cl	43,64
N	5,38
Pt	30,22
	100,00.

Die Formel

$$C_{10}H_6ClN, ClH, PtCl_2$$

erfordert:

C_{10}	60	18,86
H_7	7	2,20
Cl_4	140	44,02
N	14	4,04
Pt	97	30,52
	318	100,00.

Ich bemerke hier beiläufig, dass das Chlornicin und seine Derivate mit dem Nicotin und seinen Derivaten, die von Ortigosa, Barral und Schloesinger untersucht wurden, isomer sind; sie haben beide gleiche procentische Zusammensetzung, aber das Atomgewicht der einen Reihe ist das Doppelte der anderen Reihe.

Paranicen. Wie ich schon weiter oben bemerkt habe, erhält man diesen Körper, wenn man entweder niceïnsauren Baryt, oder ein Gemenge von roher Niceïnsäure mit Kalk oder Baryt destillirt. Der ausgezeichnetste Character dieser Verbindung ist, dass dieselbe kein Chlor enthält und dass ihre Bildung nothwendigerweise mit einer theilweisen und secundären Zersetzung des Productes begleitet ist. Es bleibt in der Retorte ein kohliger Rückstand, und das überschüssige Alkali hält das

Chlor zurück, wo es leider den Verlust einer nicht unbedeutenden Menge von Substanz nach sich zieht. Das Paranicen ist fest, von gelber Farbe, durchdringendem Geruch und Geschmack, in Alkohol und Aether löslich. Es krystallirt in breiten Schuppen und condensirt sich im Halse der Retorte in Krystallen, die mit einer kleinen Menge Chlornicein verunreinigt sind. Man reinigt sie davon durch Auspressen zwischen Fliesspapier und vorsichtiges Waschen mit kaltem Aether. Um es endlich vollkommen rein zu haben, muss man es ein zweites Mal über rothglühendem Kalk in einer Röhre erhitzten. Es ist begreiflich, wie viel diese verschiedenen Operationen an Zeit und Substanz kosten. Das spec. Gewicht derselben beträgt in diesem Zustande 1,24.

Es siedet bei 365°.

Eine erste Analyse des noch etwas unreinen Productes ergab:

I. 0,411 Grm. Substanz gaben 0,225 Wasser und 1,324 Kohlensäure.

Die folgende Analyse eines nach der angegebenen Weise gereinigten Productes geben folgende Zahlen:

II. 0,295 Grm. Substanz gaben 0,238 Wasser und 0,984 Kohlensäure.

III. 0,302 Grm. Substanz gaben 0,247 Wasser und 1,006 Kohlensäure.

IV. 0,254 Grm. Substanz gaben 0,208 Wasser und 0,842 Kohlensäure.

V. 0,201 Grm. Substanz gaben 0,164 Wasser und 0,670 Kohlensäure.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	87,84	90,96	90,84	90,40	90,90
H	6,08	8,96	9,07	9,09	9,05.

Die Formel

$$C_{10}H_6 \text{ oder } C_{20}H_{12}$$

erfordert:

C_{10}	60	90,90
H_6	6	9,10
	66	100,00.

Es blieb jetzt nur noch die Molekularcondensation dieses Kohlenwasserstoffes zu finden übrig, was ich durch Bestimmung der Dampfdichte ausführte. Da die hohe Temperatur des Sie-

depunctes die Anwendung eines Quecksilberthermometers nicht gestattete, so wendete ich ein Luftthermometer an.

Die bei dem Versuche erhaltene Zahlen sind:

Gewichtszunahme des Ballons	0,208	Grm.
Volumen des Ballons	152	Kubikcentimeter
Aeussere Temperatur	18°	
Temperatur des Dampfes	383°	
Barometerstand	753	Millimeter
Gewicht eines Liters	6,17	
Gefundene Dichte	4,79	für *vier* Volumen.

Wir haben also:

$$\begin{array}{ll} C_{20} & 16{,}88 \\ H_{12} & 1{,}63 \\ & \overline{18{,}51} \end{array}$$

$$\frac{18{,}51}{4} = 4{,}63.$$

Nitro-Paranicen. Das Paranicen wird von rauchender Salpetersäure mit grosser Heftigkeit angegriffen. Es löst sich auf und giebt beim Erkalten nadelförmige, in Alkohol und Aether lösliche Krystalle, denen etwas harzähnliche Substanz anhängt, von welcher sie durch wiederholte Krystallisationen befreit werden können. Die bei der Analyse dieses Productes erhaltenen Zahlen sind folgende:

I. 0,204 Grm. Substanz gaben 0,108 Wasser und 0,506 Kohlensäure; 0,309 Grm. derselben Substanz gaben 0,163 Wasser und 0,767 Kohlensäure; 0,341 Grm. derselben Substanz gaben 24,6 Kubikcentimeter Stickstoff bei 14° und 755 Millimeter Barometerstand.

II. 0,229 Grm. Substanz gaben 16,6 Kubikcentimeter Stickstoff bei 14° und 755 Millimeter Barometerstand.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.
C	67,64	67,62
H	5,88	5,86
N	8,16	8,07
O	18,32	18,45
	100,00	100,00.

Die Formel

$$C_{20}\begin{matrix}(H_{11}\\(NO_4\end{matrix}$$

verlangt

C_{20}	120	67,79
H_{11}	11	6,21
N	14	7,91
O_4	32	18,09
	177	100,00.

Paranicin. Wenn man das Paranicen wie das einfach gechlorte Nicen behandelt, so erhält man ein neues Alkaloid, das man wie das erstere in verdünnter Chlorwasserstoffsäure löst. Das chlorwasserstoffsaure Paranicin setzt sich in octaedrischen an der Luft, am Lichte und in der Wärme veränderlichen Krystallen ab, welche aber weit stabiler, als die des salzsauren Chlornicens sind.

Das Paranicin wird durch Ammoniak in Gestalt hellgelber Flocken gefällt, die sich in Wasser nicht, wohl aber in Aether lösen. Nach dem Fällen mit Ammoniak, löst es sich unmittelbar, und in der Kälte, durch verdünnte reine Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure auf. Aus ihren Salzlösungen wird diese Verbindung durch Platinchlorid gefällt.

Wenn dieser Körper unmittelbar nach dem Fällen in Aether aufgelöst und abgedampft wird, so bildet er ein bernsteingelbes Oel, das sich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure löst, und aus der Lösung in schneeähnlichen, farblosen Flocken fällbar ist, sich in der Kälte in Aether löst, aus der Lösung aber beim Abdampfen sich in fester Gestalt abscheidet. Schon das Chlornicin hatte ein ähnliches Verhalten gezeigt. Die kleine Menge der mir zu Gebote stehenden Substanz und die Nothwendigkeit, dieselbe ausschliesslich zu meiner Analyse anzuwenden, verhinderte mich, die höchst wahrscheinlich sehr interessanten Modificationen dieser beiden Alkaloïde zu untersuchen.

Die Analysen, welche ich zur Feststellung der procentischen Zusammmensetzung anstellte, gaben mir folgende Resultate:

I. 0,109 Grm. Substanz gaben 0,087 Wasser und 0,325 Kohlensäure; 0,201 Grm. derselben Substanz gaben 17,6 Kubikcentimeter Stickstoff bei 16° und 744 Millimeter Barometerstand.

II. 0,192 Grm. Substanz gaben 0,152 Wasser und 0,573 Kohlensäure.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.
C	81,30	81,38
H	8,85	8,79
N	9,51	—
	99,66.	

Die Formel

$$C_{20}H_{13}N$$

verlangt

C_{20}	120	81,63
H_{13}	13	8,84
N	14	9,53
	147	100,00.

Chlorwasserstoffsaures Paranicin. Dieses Salz krystallisirt in kleinen, octaëdrischen Krystallen, die sich in Wasser selbst in der Kälte lösen und auf Lakmuspapier sauer reagiren.

Die Analyse gab mir folgende Resultate:

	I.	II.
C	65,66	65,52
H	7,74	7,73
Cl	20,01	18,62
N	7,59	8,13
	100,00	100,00.

Die Formel

$$C_{20}H_{13}NClH$$

verlangt

C_{20}	120	65,57
H_{14}	14	7,65
N	14	19,13
Cl	35	7,65
	183	100,00.

Chlorplatin-Paranicin. Diese Verbindung erscheint in Gestalt eines krystallinischen, in Aether kaum löslichen Niederschlages. Es schmilzt mit der Zeit, und verändert sich an der Luft und am Lichte.

0,180 Grm. Substanz gaben 0,050 Platin nach dem Glühen; 0,237 Grm. derselben Substanz gaben 0,092 Wasser und 0,293 Kohlensäure; 0,189 Grm. derselben Substanz gaben 0,231 Chlorsilber.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

C	33,71
H	4,31
N	4,31
Cl	29,90
Pt	27,77
	100,00.

Die Formel

$$C_{20}H_{13}N, ClH, PtCl_2$$

verlangt

C_{20}	120	34,28
H_{14}	14	4,00
N	14	4,00
Cl_3	105	30,00
Pt	97	27,72
	350	100,00.

Ich überzeugte mich ferner, dass das in Salpetersäure, Essigsäure und Oxalsäure aufgelöste Paranicin in Wasser lösliche und krystallisirbare Salze giebt. Mangel an Substanz, in Folge vergeblicher Versuche und der bei einer ersten Arbeit unvermeidlichen Verluste, zwangen mich, meine Untersuchung zu beenden, ehe ich die Umwandlung dieser neuen Körper einer gründlichen Untersuchung unterwerfen konnte.

Ich suchte also in vorstehender Abhandlung zu zeigen, dass man aus der Benzoësäure durch Entziehung von vier Aequivalenten Kohlenstoff eine neue Säure erhalten kann, die als Ausgangspunct einer neuen Reihe von Verbindungen dient. Diese neue Säure steht zu dem Phenylhydrat Laurents in derselben Beziehung, wie eine Säure zu seinem Aldehyd; und unabhängig von den secundären Producten, welche diese Theorie versprach und die durch den Versuch ihre Bestätigung fanden, kann die einfach gechlorte Niceïnsäure zwei Kohlenwasserstoffe erzeugen, von welchen der eine gechlort und der andere nicht gechlort mit dem gechlorten polymer ist. Diese beiden Körper gaben endlich zwei Reihen von Alkaloïden, von denen das eine mit dem gechlorten Nicotin isomer ist. Das Studium der Reactionen hat nun zu entscheiden, ob die Identität der Zusammensetzung auch zur chemischen Identität führt.

XCIII.

Ueber die Verbindung des Platins mit dem Nicotin.

Von

Raewsky.

(Annal. de chimie et de phys. XXV, 332.)

In einer von mir kürzlich veröffentlichten Abhandlung über die Aniloplatinsalze, habe ich durch directe Versuche die Analogie zwischen dem Ammoniak und dem Anilin nachgewiesen. Es war in Folge dieser Untersuchung interessant zu erfahren, wie sich andere organische Basen gegen das Platinchlorür verhalten, und ob dieselben auch den Verbindungen von Magnus

und Reiset analoge erzeugen könnten. In dieser Absicht unternahm ich die Untersuchung, welche den Gegenstand dieser Abhandlung ausmacht.

Wenn man Nicotin nach und nach zu einer erwärmten und sauren Platinchlorürlösung bringt, und die sich bei dieser Reaction erwärmende Masse sorgfältig abkühlt und mit einem Glasstabe umrührt, so bemerkt man die Bildung eines orangegelben krystalllinischen Salzes, das aus einer Verbindung des Platins mit dem Nicotin besteht. Der Salzabsatz vermehrt sich durch Umrühren der Flüssigkeit; dabei ist nicht unbeachtet zu lassen, dass die Anwendung eines grossen Ueberschusses von Nicotin vermieden werden muss. Der auf die angegebene Weise erhaltene krystallinische Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und dann mit kaltem Wasser gewaschen. Die von dem Niederschlage nach hinreichender Concentration abgeschiedene Mutterlauge, giebt beim Erkalten ein in rechtwinklichen, rothen Prismen krystallisirendes Salz. Dasselbe Salz, aber in grössern und regelmässigeren Krystallen erhält man durch Auflösen des in der Mutterlauge gebildeten, orangegelben Salzes und Krystallisiren der Auflösung unter der Luftpumpe.

Das orangegelbe Salz ist in kaltem Wasser unlöslich, löslich in siedendem Wasser, aus dieser Lösung setzt es sich beim Erkalten krystallinisch ab; es löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure, durch diese Eigenschaft lässt es sich leicht von der Reihe der analogen Ammoniak- und Anilinsalze unterscheiden, die sich in dieser Säure nicht lösen; es löst sich ferner in Salpetersäure und in Nicotin; mit letzterem giebt es eine dunkelrothe Lösung, die sich klar mit Wasser mischen lässt. Unter der Luftpumpe verwandelt sich die wässrige Lösung in eine dicke, klebrige Masse, die an der Luft leicht zerfliesst und fast in allen Lösungsmitteln, so z. B. in Wasser, Chlorwasserstoff- und Salpetersäure, Alkohol und Aether löslich ist. Alle Versuche aber, diese Verbindung krystallinisch zu erhalten, blieben ohne Erfolg, beim Abdampfen geht das Lösungsmittel fort, und es bleibt nur eine dicke, klebrige Masse zurück. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure in der Kälte, wird das orangegelbe Salz weiss, beim Erhitzen beider verkohlt das Salz, unter Entwickelung von schwefliger Säure und hinterlässt einen schwarzen Platinrückstand; durch Aetzkali wird das Nicotin ausgetrieben; Alkohol und Aether

sind ohne Einwirkung; auf einem Platinbleche erhitzt, schwillt das orangegelbe Salz auf, entwickelt salzsaures Nicotin, brennt darauf wie Zunder und hinterlässt zuletzt einen Rückstand von metallischem Platin. Die in der Wärme bereiteten Auflösungen des orangegelben Salzes in Chlorwasserstoff- und Salpetersäure, setzen mit der Zeit krystallisirbare Salze ab.

Um die Zusammensetzung des orangegelben Salzes zu ermitteln, nahm ich die Analyse von drei verschiedenen Proben vor; die erste derselben war direct, d. h. durch Zusatz von Nicotin zu einer Platinchlorürlösung und Waschen des Niederschlags mit kaltem Wasser, die zweite Probe durch Auflösen des vorhergehenden Salzes in siedendem Wasser und Hinstellen der Lösung zum Krystallisiren, die dritte endlich aus einem amorphen Rückstand dargestellt worden, welcher nach der Behandlung des orangegelben Salzes mit siedendem Wasser bleibt. Die Resultate der Analyse dieser drei Salze sind folgende:

	I.	II.	III.
Pt	34,1	34,2	34,0
Cl	35,9	36,0	36,0
C	20,4	20,6	20,5
H	3,2	3,2	3,3
N	6,4	6,0	6,2.

Diese Zahlen geben die Formel

$$PtClC_{10}H_7N, 2HCl.$$

Diese Formel erfordert:

Pt	1233,0	43,3
3Cl	1329,0	36,9
10C	750,0	20,8
9H	112,5	3,1
N	175,0	4,9
	3599,5	100,0.

Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure wirken auf das orangegelbe Salz wie einfache Lösungsmittel und ändern daher die Natur dieser Verbindung durchaus nicht. Ihre Lösungen geben sowohl bei freiwilligem Verdampfen, als auch unter der Luftpumpe krystallisirbare Salze; die auf die letztere Weise aus der chlorwasserstoffsauren Lösung erhaltenen Krystalle zeichnen sich durch ihre Schönheit und Regelmässigkeit aus, sie bestehen aus orangerothen, rhombischen Prismen. Die salpetersaure Lösung giebt hingegen kleine gelbe Krystalle. Die Analyse dieser beiden Salze gab mir folgende Resultate:

	Salzs. Lösung.	Salpeters. Lösung.	Theorie.	
	Gefunden.			
Pt	34,3	34,0	34,0	1233,0
Cl	37,0	36,2	36,9	1329,0
C	20,7	20,4	20,8	750,0
H	3,1	3,2	3,1	112,5
N	4,9	6,2	4,9	175,0
			100,0	3599,5.

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass beide Salze dieselbe Zusammensetzung wie das orangegelbe Salz haben, und dass sie folglich mit diesem isomer sind.

Ich habe oben angegeben, dass das orangegelbe Salz in der Mutterlauge löslich ist; wenn man in der That die Flüssigkeit nach dem Entstehen des Salzes bis zum Sieden erhitzt, so verschwindet es vollständig, und man erhält eine Flüssigkeit, die beim Erkalten unter der Luftpumpe, prismatische Krystalle eines rothen Salzes absetzt.

Dieses rothe Salz der Mutterlauge ist in kaltem Wasser wenig löslich, in warmem Wasser löst es sich leichter auf, beim Erkalten wird die Lösung milchig und giebt endlich einen blassgelben Absatz. Es löst sich nicht in Alkohol und Aether, wohl aber in kalter Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, in der letzteren Säure auch in der Wärme, die Reaction in der Wärme ist mit Entwickelung von rothen Dämpfen begleitet. Schwefelsäure bräunt dieses Salz in der Kälte, in der Wärme bildet sich ein brauner Niederschlag, zu gleicher Zeit entwickeln sich schwefligsaure Dämpfe. Auf einem Platinbleche erhitzt, verbrennt das rothe Salz und hinterlässt metallisches Platin. Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

	Gefunden.		Berechnet.	
Pt	39,3	39,5	39,7	1233
2Cl	27,8	27,0	28,4	886
10C	24,0	24,0	24,1	750
8H	3,2	3,3	3,1	100
N	5,7	5,3	5,6	175
			100,0	3144.

Diese Zahlen gaben die Formel:

$$PtClC_{10}H_7N, 2KCl.$$

Beim Behandeln des rothen Salzes aus der Mutterlauge mit Wasser in der Wärme, erhält man eine farblose Lösung, die sich beim Erkalten trübt und krystallinische Schuppen eines gelben

Salzes nöthig. Zur Auflösung dieses Salzes ist eine ziemlich bestimmte Menge Wasser erforderlich; wendet man eine geringere Menge an, so nimmt die oberste Schicht desselben ein gallertartiges Ansehen an und wird dadurch weniger löslich. Die Analyse zeigte nur, dass zwischen diesem Salze und dem rothen kein Unterschied hinsichtlich der Zusammensetzung besteht, wie man aus folgenden bei der Analyse desselben erhaltenen Zahlen sehen kann:

Pt	[redacted]	39.3
C	[redacted]	25.0
Cl	24.1	—
H	[redacted]	—
N	[redacted]	—

Dieser Körper ist also eine isomere Modification des rothen Salzes.

Schlüsse.

Aus den in vorstehender Abhandlung mitgetheilten Versuchen folgt:

1) dass das Nicotin mit Platinchlorür zusammengebracht, zwei neue Verbindungen bildet, von denen die eine durch die Formel:

$PtClC_{10}H_7N.2KCl$ (orangegelbes Salz)

und das andere durch die Formel:

$PtClC_{10}H_7N.HCl$ (rothes Salz aus der Mutterlauge)

ausgedrückt wird;

2) dass das orangegelbe Salz, je nach der Natur des angewendeten Lösungsmittels, zahlreiche isomere Modificationen zeigt; in Bezug auf das rothe Salz ist nur eine mit demselben isomere Verbindung bekannt;

3) dass sich in dieser Reihe keine analoge Verbindungen mit Reiset's und Magnus's Salze finden, und dass in dieser Beziehung das Nicotin nicht mit dem Ammoniak verglichen werden kann;

4) dass endlich das rothe Salz eine analoge Verbindung in der Reihe der Aniloplatinsalze, nämlich das granatrothe Salz hat, in welchem das Anilin durch Nicotin ersetzt ist, denn:

$PtCl_{10}CNH_7$, HCl (rothes Nicotinsalz),

$PtCl_{12}CNH_7$, HCl (granatrothes Anilinsalz).

XCIV.

Ueber eine neue Bildungsweise der Baldriansäure.

Von

Salvétat.

(Annal. de chimie et de phys. XXV, 337.)

Die Baldrian- oder Phocensäure ist unstreitig unter allen organischen Säuren diejenige, welche sich unter den mannigfaltigsten Bedingungen bildet.

Chevreul entdeckte sie zuerst im Delphinöl und in den Beeren des *Viburnum opulus*, später fand man dieselbe im wässrigen Destillat der Baldrianwurzel. Dumas und Stass erhielten sie durch Behandeln des Kartoffelfuselöls mit Kalikalk, Cahours durch Einwirkung des Platinmohrs auf dieselbe Substanz, und Balard durch Destillation dieses Körpers mit Schwefelsäure und zweifach-chromsaurem Kali.

Pimelinsäure, roher Indig, Römischkamillenöl, (Gerhardt), Lycopodium und Athamantin (Winckler) gaben nicht unbedeutende Mengen dieser Säure durch Behandeln mit Kali bei der gehörigen Temperatur. Die Baldriansäure findet sich ferner unter den Oxydationsproducten gewisser thierischer Stoffe. Balard stellt endlich in seiner interessanten Arbeit über den Amylalkohol die Vermuthung auf, dass gewisse Secrete, alter Käse u. s. w. dieselbe Säure enthalten, welchen die Valeriana ihre ärztlichen Eigenschaften verdankt.

In Folgendem führe ich einen neuen Umstand an, bei welchem sich eine grosse Menge Baldriansäure gebildet hatte, welche mir, obgleich die Bildung nur zufällig stattgefunden hatte, der Beachtung werth zu sein schien.

Gegen das Ende des vergangenen Jahres übergab mir einer unserer geschicktesten Safflorproducenten eine übelriechende Substanz zur Prüfung, welche er im Laufe des Sommers bei einer Behandlung des Safflors erhalten hatte. Bei den gewöhnlichen Bedingungen hatte er bei der Darstellung, welche ihm diese Substanz geliefert hatte, keinen besonderen Umstand bemerkt, man müsste den eine Temperaturerhöhung hierher rechnen wollen. Die Ausbeute an Safflor hatte beträchtlich abgenommen.

Die übelriechende Substanz gab mir bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure eine ölartige Flüssigkeit, die leichter als Wasser war und sauer reagirte; ich erhielt dieselbe in einer zur Untersuchung hinreichenden Menge.

Nach dem Sättigen mit kohlensaurem Natron wurde die Flüssigkeit zur Abscheidung einiger nicht saurer, ölartiger Producte von Neuem destillirt, das Alkalisalz nach diesem Reinigungsprocess mit Phosphorsäure zersetzt und von Neuem der Destillation unterworfen.

Auf diese Weise erhielt ich ein farbloses, leichtflüssiges Oel von saurem, stechendem Geschmacke und sehr deutlichem Baldriangeruche; es siedete bei 172°, entzündete sich leicht, und brannte mit weisser, rauchender Flamme.

Dieses Oel löst sich in Aether und Alkohol, wurde aber von Salpetersäure nicht angegriffen. Schwefelsäure verkohlte es bei gelinder Wärme, diese Reaction war mit Entwickelung von schwefliger Säure begleitet.

Chlor greift es an, und entzieht ihm Wasserstoff als Chlorwasserstoffsäure, das Reactionsproduct stellt nach dem Reinigen einen gechlorten Körper dar.

Diese Charaktere sind genau die der Baldriansäure, derselbe Geschmack, derselbe Siedepunct, dieselben chemischen und physikalischen Eigenschaften, und endlich auch dieselbe Elementarzusammensetzung, wie aus folgenden Analysen hervorgeht:

I. 0,500 Grm. gaben 0,437 Wasser und 1,080 Kohlensäure.

II. 0,500 Grm. gaben 0,438 Wasser und 1,075 Kohlensäure.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	58,90	58,64
Wasserstoff	9,70	9,74
Sauerstoff	31,70	31,62
	100,00	100,00.

sie entsprechen der Baldriansäure

$$C_{10}H_{10}O_4.$$

Ich suchte direct diese merkwürdige Umwandelung von Carthamin in Baldriansäure zu bewerkstelligen, alle in dieser Beziehung angestellten Versuche blieben jedoch ohne Erfolg. Bis jetzt

war es mir unmöglich, diese interresante Reaction wieder hervorzubringen.

Prüfung einiger Safflorvarietäten.

Es war unumgänglich nothwendig zu untersuchen, ob nicht ein anderer Bestandtheil des Safflors, bei der gewöhnlichen Behandlung mit Carthamin gemischt, nicht unter dem Einflusse einer alkalischen Lösung und einer Temperatur unter 100°, hätte Baldriansäure erzeugen können. Obgleich ich auch in diesem Falle weder einen neuen Körper finden, noch zu einem sichern Schluss gelangen konnte, stelle ich doch in folgender Tabelle die bei Gelegenheit dieser Prüfung angestellten Analysen zusammen, und hoffe, dass sie eines Tages besonders für die Safflorindustrie, von einigem Nutzen sein mögen.

Ich verschaffte mir acht verschiedene Proben von ausgesuchtem Safflor, wie er in der Färberei angewendet wird, und behandelte mit Wasser, Alkohol und einer schwachen, alkalischen Lauge.

Die erhaltenen Zahlen weichen sehr von einander ab, daraus geht hervor, dass man den rohen Stoff mit grosser Sorgfalt auswählen müsse.

1000 Theile gaben:

Bei 20° verlorenes Wasser	60	115	45	48	60	80	114	60
Pflanzeneiweiss	38	40	80	17	40	40	15	30
Gelbe Substanz a*) und lösl. Sulfate	270	300	300	261	260	200	240	260
Extractivstoff	50	44	60	41	36	40	65	54
Wachsähnliche Substanz	10	8	12	15	7	6	6	8
Gelbe Substanz b.	30	40	60	21	42	61	44	50
Carthamin	5	4	4	6	3	4	3	4
Holzfaser	504	417	384	560	494	467	504	500
Kieselerde	20	15	35	10	40	84	12	16
Thonerde u. Eisenoxyd	6	8	16	5	10	16	4	5
Manganoxyd	1	1	3	—	5	1	—	1

Aus vorstehenden Zahlen folgt, dass das trockne Carthamin in den verschiedenen Safflorproben in dem Verhältniss von 1:2 variiren kann.

Obgleich die Quantität des Carthamins in dem Verhältniss abzunehmen scheint, als die in der alkalischen Lösung aufgelöste gelbe Substanz zunimmt, scheint doch die letztere Substanz

*) a in kaltem Wasser löslich, b unlöslich in Wasser, löslich in alkalischem Wasser.

in Bezug auf die chemische Zusammensetzung, innig mit dem Carthamin verbunden zu sein.

Die in Wasser lösliche, gelbe Substanz bildet oft mehr als ein Viertel der Gesammtmasse, sie könnte desshalb wohl vortheilhaft benutzt werden.

Anwendung des reinen Carthamins in der Porcellanmalerei.

Ich werde in wenigen Worten den Nutzen des Carthamins in der Porcellan- und Glasmalerei wegen seiner Eigenschaften und der Schönheit seiner Farbe hervorheben.

Es ist bekannt, dass unter den zum Färben und zum Bemalen des Porcellans angewendeten Farben, die aus dem Gold erhaltenen Farben bei der Anwendung am wenigsten den beabsichtigten Ton haben; das Karmin, der Purpur und das Violett, sind so sehr von der Farbe nach dem Brennen verschieden, dass man beide kaum für dieselben Stoffe halten möchte. Für die Blumenmalerei ist dieser Umstand gewiss ein sehr unangenehmer, da man sich häufig irrt, und die Harmonie der Farben leicht zerstört wird.

Diesem Uebelstande glaubte ich begegnen zu können, wenn man zu dem schmelzenden Gemenge von Purpur des Cassius und Chlorsilber in hinreichender Quantität, je nach den Nüancen, die man erhalten will, in Wasser suspendirt, Carthamin hinzusetzt. Wenn die Farbe zusammengerieben worden ist, wird sie getrocknet und angewendet; das Gemenge zertheilt das Carthamin hinreichend, um das grüne und spiegelnde Aussehn desselben aufzuheben, das es im schuppenförmigen Zustande zeigt.

Dieser Zusatz kann nicht nachtheilig einwirken. Das Carthamin enthält im reinen Zustande keinen fixen Bestandtheil, im Feuer wird es vollständig zerstört, und in einer oxydirenden Atmosphäre, wie die der Muffel, verbrennt es gänzlich.

Vielfach wiederholte Versuche zeigten mir übrigens, dass die Schönheit der Farben durch diesen Zusatz nicht beeinträchtigt wird. Die Farbe erschien nach dem Brennen ebenso lebhaft und glänzend, als wenn sie ohne Zusatz hervorgebracht worden wäre.

XCV.

Ueber das Uebergehen des phosphorsauren und kohlensauren Kalkes in die Pflanzenorgane, und über den Einfluss der Kalksalze auf den Keimungs- und Vegetationsprocess.

Von

J. L. Lassaigne.

(Annal. de chim. et de phys XXV, 346)

Seit langer Zeit schon ist es in der Pflanzenphysiologie bekannt, dass die Pflanzen dem Boden verschiedene Alkali- und Erdsalze entziehen, welche man dann in ihrer Asche antrifft; eben so bekannt ist, dass der Dünger zur Nahrung der Pflanzen gasförmige Verbindungen und feste Producte liefert, welche zu einem guten Wachsthum nothwendig sind. Die Gegenwart von Wasser ist eben so Bedingung, weil das Erdreich fortwährend feucht sein muss, damit die Wurzeln der Pflanzen gewisse zur Assimilation erforderliche Substanzen daraus aufnehmen können. Diese Feuchtigkeit der Erde wird von derselben mehr oder minder stark zurückgehalten, sie rührt theils vom Regen, theils von auf ihrer Obefläche condensirtem Wasserdampfe her, und enthält kleine Mengen von Substanzen und löslichen Salzen aus der Erde; diese Stoffe werden dann von den Wurzeln aufgesaugt und durch dieselben den verschiedenen Theilen der Pflanze zugeführt. Theodor von Saussure zeigte durch interessante Versuche, dass eine grosse Anzahl in Wasser gelöste, neutrale Salze der Alkalien, Erden und Metalloxyde von den Wurzeln in ungleichen Verhältnissen absorbirt werden; da übrigens diese Erde, unter gewissen Umständen, mehrere dieser löslichen Neutralsalze enthält, so ist leicht einzusehen, wie diese Substanzen in den Pflanzenorganismus übergehen können. In Bezug auf die in reinem Wasser unlöslichen, unorganischen Substanzen, die sich in dem organisirten Gewebe der Pflanzen finden, ist anzunehmen, dass sie auf irgend eine Weise in löslichen Zustand versetzt werden. Diese als Princip angenommene Voraussetzung bedurfte jedoch

der Bestätigung, damit durch dieselbe gezeigt werden könnte, auf welche Weise unlösliche, neutrale Kalksalze mit dem Saft der Pflanzen aufsteigen, und sich in den Organen derselben fixiren.

Zahlreiche Thatsachen haben den Einfluss der phosphorsauren Erdsalze bei der Entwickelung der Cerealien gezeigt, und nach Liebig können diese Pflanzen ohne die Gegenwart dieser Salze nicht zur Reife gelangen. Diese Annahme wird jetzt nicht mehr in Zweifel gezogen, da einem der grössten Agronomen Frankreichs Gasparin, zufolge, die phosphorsauren Erdsalze fast in jedem Erdreich vorkommen, auf welchem die Cerealien wachsen. Die Anwendung des thierischen Düngers hat zum Zweck, die alljährlich durch die Nahrung der Menschen und Thiere entzogene Menge dieser Salze dem Boden wieder zu geben. Diese Wirkung der phosphorsauren Salze auf die Vegetation erklärt den mächtigen Einfluss gepulverter Knochen auf gewisse Bodenarten und die Erfahrung bestätigt die grösste Wirksamkeit dieser Substanzen als Düngmittel. Es entstand natürlich nun die Frage, auf welche Weise der Uebergang dieser mineralischen Stoffe in die Pflanze stattfinde; es sind verschiedene Hypothesen zur Beantwortung derselben aufgestellt worden. Um sie möglichst zu lösen, stellte ich im Laufe des verflossenen Jahres Versuche an, die den Gegenstand folgender Abhandlung ausmachen.

Zur Lösung einer Frage, mit welcher sich schon mehr als ein Chemiker beschäftigt hat, begann ich zu untersuchen, 1) ob sich basisch-phosphorsaurer Kalk, so wie er in den Thierknochen vorkommt, in einem mit Kohlensäure gesättigtem Wasser lösen könne; 2) wenn dies der Fall wäre, in welchem Verhältniss er sich löse; 3) ob diese Lösung dem Keimungs- und Vegetationsprocess der Cerealien förderlich oder hinderlich sei; und endlich 4) ob man in den verschiedenen Theilen der entwickelten Pflanzen eine gewisse Menge desselben Phosphates nachweisen könnte.

Nachdem ich mir diesen Plan vorgezeichnet hatte, entwarf ich einen anderen, und operirte mit calcinirten oder solchen Knochen, die durch langen Aufenthalt in der Erde zersetzt waren.

Erster Versuch.

Basisch phosphorsaurer Kalk ist bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Drucke in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser löslich.

Diese Thatsache ist von mir aus directen Versuchen gefolgert worden; Dumas hat dieselbe schon im Jahre 1846 vermuthet und Gasparin (*Cours d'Agriculture, I. 107*) angenommen, dass der phosphorsaure Kalk in die Pflanzen in kohlensäurehaltigem Wasser gelöst, übergeht, ohne dies jedoch auf experimentellem Wege zu beweisen.

So standen die Sachen, als ich, gänzlich unbekannt mit den Untersuchungen von Dumas, der Akademie der Wissenschaften gegen das Ende des Jahres 1846 mittheilte, dass mit Kohlensäure gesättigtes Wasser, bei 10° Temperatur und mittlerem Atmosphärendruck, basisch phosphorsauren Kalk aus Knochen in dem Verhältniss von $\frac{75}{100000}$ seines Gewichts, oder in einem gewöhnlichem Bruche $\frac{1}{1333}$ auflöse.

Ich zeigte ferner, dass diese Lösung durch Einwirkung der Wärme zersetzt werde, und dass sich daraus dieses basische Salz abscheide, wenn man die Kohlensäure mit Kali oder mit Ammoniak sättige. Bei der Prüfung des mit zweifach-kohlensaurem Kalk gesättigten Wassers auf dasselbe Salz ergab sich, dass sich diese Verbindung ebenfalls, obgleich in geringer Menge löse.

Nachdem diese Thatsache ausser allen Zweifel gesetzt war, stellte ich Versuche mit Knochen, sowohl mit frischen, als mit solchen an, die durch längeren Aufenthalt unter der Erde zum Theil zersetzt waren. Der Versuch zeigte, dass die letztern, in Stücken von der Grösse einer Haselnuss zerschlagen, nach Verlauf von acht bis zehn Stunden in Berührung mit Wasser, das ein Volumen Kohlensäure enthielt, eine gewisse Menge ihrer unorganischen Substanz d. h. einen Theil ihres kohlensauren und phosphorsauren Kalkes abgaben. Sind die Knochen selbst nur gröblich gepulvert, so ist die Menge der aufgelösten basischen Salze weit grösser. Ein weiterer Versuch that dar, dass das Verhältniss des *phosphorsauren Kalkes zum kohlensauren Kalke* in der Kohlensäurelösung beinahe dasselbe wie in den Knochen, nach Berzelius' Analysen, sei.

Die aus meinen Versuchen erhaltenen Resultate gestatten

also die Annahme, dass die Kalksalze der thierischen Knochen, in Folge ihrer Zersetzung in der Erde, zum Theil durch Infiltrationen von Regenwasser und in noch stärkerem Grade von kohlensäurehaltigem Wasser aufgelöst werden.

Zweiter Versuch.

Vorstehende Versuche veranlassten mich, den Einfluss einer Auflösung von phosphorsaurem Kalk und kohlensaurem Kalk in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser auf die Keimung und Vegetation zu beobachten. Um diese Einwirkung, welche von vielem Interesse in Bezug auf Physiologie und Bodenkunde war, studiren zu können, musste ich mich in die günstigsten Bedingungen stellen.

1. In zwei Standgläsern von 200 Kubikcentimeter Capacität, von denen ein jedes 250 Grm. durch Waschen mit Chlorwasserstoffsäure gereinigten Sand enthielt, säete ich vier Waizenkörner von der Ernte 1846. Jedes Glas wurde begossen, das eine mit Wasser, welches ein Volumen Kohlensäure enthielt, das zweite mit demselben Wasser, was aber noch phosphorsauren und kohlensauren Kalk aus durch freiwillige Zersetzung in der Erde verwitterten Knochen aufgelöst enthielt.

2. Beide Gläser wurden auf Porcellanteller gesetzt und mit einer Glasglocke von sechs Litern Inhalt bedeckt, um allen Staub davon abzuhalten. Dieser Apparat wurde auf ein Bret gesetzt, so dass er nach Belieben an ein Fenster gerückt werden konnte, durch welches directes Sonnenlicht auffiel; die Luft in dem Apparate wurde möglichst bei einer Temperatur von 10—12 Centigraden erhalten. Die Waizenkörner keimten sämmtlich nach zwei Tagen, und die Blattkeime entwickelten sich allmählich wie in der freien Luft und gaben zwei schöne, grüne Blättchen, die für die erwähnten Bedingungen ziemlich schnell wuchsen. Das Aufgehen der Körner in dem mit der Kalksalzlösung befeuchteten Sande ging schneller, als in dem mit Kohlensäure begossenen vor sich; die Blätter der ersten Körner waren im Allgemeinen grösser, stärker und von dunkelgrüner Farbe. Aber zwanzig Tage nach dem Keimen, wurde die Vegetation der Pflanze unter diesen abnormen Umständen gehemmt, die Blätter wurden an der Spitze gelb, und diese Veränderung der ursprünglichen Farbe pflanzte sich nach und nach bis zum Blattrande fort. Zu die-

sem Zeitpuncte betrug die Höhe der Stengel von den mit kohlensäurehaltigem Wasser begossenen Körnern, im Mittel 0,065 bis 0,070 Millimeter, während die andern Stengel eine Höhe von 0,080—0,100 Millimetern hatten; die Höhe dieser letzteren betrug demnach ein Drittheil mehr.

Als die Pflänzchen einzugehen schienen, wurde der Versuch unterbrochen; die Pflanzen wurden aus den Gefässen genommen die Wurzeln derselben durch Waschen mit Wasser von dem anhängendem Sande befreit und darauf die ganze Pflanze im Dampfbade getrocknet.

Die Stengel des Versuches mit der Kalklösung, wogen nach vollständigem Trocknen 0,193 Grm., während die des zweiten Versuchs nur 0,153 wogen. Die Höhe der Stengel und ihr Gewicht im trocknen Zustande waren also in beiden Versuchen verschieden, die Differenz war zu Gunsten der Körner, welche in Sand mit Kalksalz aus Knochen enthaltender Lösung begossen worden waren.

Dritter Versuch.

Ein dritter Versuch unter denselben Bedingungen angestellt, gab identische Resultate. Die Vegetation mittelst Wasser, welches Kalksalze in Lösung enthielt, war schöner und kräftiger; nach derselben Zeit stand die Höhe der Pflanzen in dem Verhältnisse wie 0,125 Millim. zu 0,080 Millimeter. Die Wurzeln standen ebenfalls zu der Entwickelung der Stengel im Verhältniss, wie ich auch schon bei dem vorhergehenden Versuche beobachtete.

Es genügte indess nicht, durch directe Versuche die reizende Wirkung einer Lösung von phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk in kohlensäurehaltigem Wasser nachgewiesen zu haben, es musste nun auch untersucht werden, ob diese Salze während der Vegetation absorbirt worden waren. Zu diesem Zwecke wurden die getrockneten Stengel in einer Platinschale eingeäschert; die aus Stengeln erhaltene Asche von Roggen, welcher unter den oben angeführten Bedingungen gewachsen war, betrug fünf mal mehr, als von Roggen, welchen man nur mit einer einfachen Lösung von Kohlensäure angefeuchtet hatte. Die Analyse der ersten Aschen zeigte die Gegenwart von basisch-phosphorsaurem Kalk und einer geringen Menge von kohlensau-

rem Kalk; in der Asche der andern Stengel waren diese Salze nur in Spuren vorhanden.

Die angeführten Resultate zeigen auf positive Weise den Einfluss der Kalksalze in Wasser vermittelst der Kohlensäure gelöst, und gestatten zu gleicher Zeit, die Art und Weise der Wirkung mancher Düngerarten zu erklären. Abgesehen von den gasförmigen und ammoniakalischen Producten, welche diese thierischen Substanzen bei ihrer Zersetzung entwickeln, spielen die in denselben enthaltenen kohlensauren und phosphorsauren Kalksalze in der Assimilation der Pflanzen eine wichtige Rolle. Gewisse Arten der Pflanzen bedürfen zu ihrer vollständigen Entwickelung mineralische Verbindungen; sie müssen desshalb auf Absorptionswegen einen Theil dieser Salze, die sich in dem Boden finden, oder als constituirende Bestandtheile der organischen Humussubstanz auftreten, aufnehmen.

Die von mir beobachteten Thatsachen hellen also einen Punkt der Pflanzenphysiologie auf, den nämlich, dass gewisse neutrale oder basische Kalksalze, die sich in reinem Wasser nicht lösen, in die Organe und Gewebe der Pflanzen übergeführt werden können, wenn sie in kohlensäurehaltigem Wasser aufgelöst worden sind, und sich daselbst als Bestandtheil absetzen. Das Pflanzenleben in seinen verschiedenen Richtungen betrachtet beweist, übereinstimmend mit unseren täglichen Beobachtungen und Versuchen, dass die verschieden organisirten Wesen in einem Zustande der Abhängigkeit von einander stehen.

XCVI.

Ueber den Skolopsit, ein neues Sulfat-Silicat.

Von

Prof. v. *Kobell.*

(Aus d. Gel. Anzeigen d. k. bair. Akademie d. W.)

Das Mineral, welches den Gegenstand der gegenwärtigen Abhandlung bildet, kommt in derben Stücken vor, welche eine

unvollkommen körnige Zusammensetzung zeigen. Als Fundort wird der Kaiserstuhl im Breisgau angegeben. Die Farbe der Hauptmasse ist rauchgrau, in einzelnen, reinen Parthien graulichweiss, auch blass röthlichweiss; es ist durchscheinend in dünnen Stücken, von splittrigem Bruche und zeigt stellenweise Spaltungsflächen, welche aber an den mir zu Gebote stehenden Exemplaren nicht näher zu bestimmen waren.

Das spec. Gewicht ist 2,53.

Die Härte ist nahezu die des Apatits, wenig spröde.

Vor dem Löthrohre schmilzt das Mineral ungefähr wie Vesuvian mit Schäumen und Sprudeln zu einem glänzenden, kleinblasigen, grünlichweissen Glase.

In Borax ist es langsam zu einem farblosen Glase auflöslich, ebenso in Phosphorsalz mit Entwickelung einiger Luftblasen und Ausscheidung eines Kieselskelets.

Mit Soda auf Kohle bekommt man eine Masse mit bräunlichrothen Flecken, welche mit Wasser auf Silber deutliche hepatische Reaction zeigt. Dieses Verhalten, ganz ähnlich dem des Hauyn, characterisirt vorzüglich die Sulfat-Silicate, da die Heparfarbe bei Gegenwart von Kieselerde besonders deutlich hervortritt.

Mit Phosphorsalz und Kupferoxyd konnte keine deutliche Reaction von Chlor erhalten werden, obwohl das Mineral eine geringe Menge davon enthält.

Im Kolben giebt es Spuren von Wasser ohne saure Reaction, ein Glühversuch mit einer grössern Menge zeigte aber keinen merklichen Verlust, bei einem zweiten mit einem andern Stücke betrug der Verlust 0,8 p. C., so dass kein wesentlicher Wassergehalt angenommen werden kann.

Von Salzsäure wird das Pulver sehr leicht zersetzt und bildet eine Gallerte; dieses geschieht vor wie nach dem Glühen. Die Auflösung reagirt auf Schwefelsäure. Wenn man das Pulver mit Kalihydrat schmilzt und die Masse mit Wasser auflöst, und in die Auflösung eine Silberspatel stellt, indem man sie mit Salzsäure ansäuert, so läuft das Silber schwach graulich an, ein Beweis, dass wie beim Hauyn eine kleine Menge von Schwefel in dem Mineral enthalten ist.

Wenn man die Zersetzung mit Salpetersäure vornimmt, so erhält man in der Auflösung die Reaction von Chlor.

Das Mineral scheint die graue Farbe zum Theil einer feinen

Beimengung eines in Säuren unauflöslichen Minerals zu verdanken, zum Theil einer organischen Substanz, welche sich kund giebt, wenn man das Pulver mit Wasser behandelt und diesem Silberauflösung zusetzt; nach einiger Zeit färbt sich dann die Flüssigkeit schwach rosenroth und das Glas belegt sich mit einem, hyazinthrothen Anfluge. Das beigemengte Mineral bleibt bei der Behandlung mit Säuren als ein schwärzlichgrünes Pulver zurück. Es ist ein eisenhaltiges Silicat und enthält viel Kalkerde, auch etwas Talkerde. Weiter habe ich es nicht untersucht.

Dem neuen Mineral ist auch etwas kohlensaurer Kalk beigemengt, auch scheint an einigen Stücken Magneteisenerz eingesprengt, die Probe der Präcipitation der Auflösung mit kohlensaurem Baryt gab Spuren von Eisenoxydul an. Die Analyse wurde in bekannter Weise ausgeführt. Zur Bestimmung des Alkalis wurde eine besondere Menge zersetzt, und nach Abscheidung der Thonerde mit Aetzammoniak und des Kalkes mit kleesaurem Ammoniak die Flüssigkeit zur Trockne abgeraucht und der Rückstand ausgeglüht. Das Salz wurde dann in Kalkmilch aufgelöst, filtrirt, der Kalk mit kleesaurem Ammoniak gefällt, filtrirt, abgedampft und das Salz wieder ausgeglüht. Es wurde hierauf mit Salzsäure befeuchtet, um die theilweise gebildete kohlensaure Verbindung in eine Chlorverbindung zu verwandeln, abermals geglüht und gewogen.

Das in Wasser gelöste Salz krystallisirte vollständig in Würfeln, und enthielt ausser Chlornatrium eine kleine Menge Chlorkalium, welche mit Platinauflösung bestimmt wurde. Mit besondern Quantitäten wurde der Gehalt an Schwefelsäure und Chlor ermittelt.

Um den beigemengten kohlensauren Kalk zu bestimmen wurde eine Partie des zur Analyse gebrauchten Pulvers in tarirte Salzsäure eingetragen, aus dem sich ergebenden Gewichtsverlust der kohlensaure Kalk berechnet, und von dem bei der Analyse erhaltenen abgezogen; er betrug nicht über $1\frac{1}{2}$ p. C. Das beigemengte in Säuren unauflösliche Mineral betrug in den analysirten Proben 6 p. C. und wurde durch Auflösen der Kieselerde in Kali als Rückstand erhalten und ebenfalls in Abzug gebracht. Mit Rücksicht auf den sich ergebenden Ueberschuss sind die Resultate für 100 Theile berechnet nach einem Mittel aus zwei Analysen folgende:

Kieselerde	44,06
Thonerde	17,86
Eisenoxyd mit etwas Oxydul	2,49
Manganoxydul	0,86
Kalkerde	15,48
Talkerde	2,23
Natrum	11,54
Kali	1,30
Schwefelsäure	4,09
Chlornatrium	0,93
Spur von Schwefel	
	110,84.

Diese Mischung hat eine gewisse Aehnlichkeit mit der des Hauyns, sie unterscheidet sich aber bei genauer Betrachtung durch mancherlei Verhältnisse. Es wird zweckmässig sein, die neueren Analysen dieses Minerals, so wie anderer Sulfat-Silicate, welche beigezogen werden können, anzugeben. Wir haben sorgfältige Untersuchungen hierüber durch Varrentrapp und Withney erhalten*).

Hauyn.

Analyse des Hauyn von Niedermendig von Varrentrapp 1., desselben von Withney 2. und 3., der Varietät vom Albaner-Gebirge von Withney. 4.

	1.	2.	3.	4.	
Kieselerde	35,012	33,90	34,83	32,44	
Schwefelsäure	12,602	12,01	12,13	12,98	
Thonerde	27,415	28,07	28,51	27,75	
Natrum	9,118	19,28	18,57	14,24	
Kalkerde	12,552	7,50	7,23	9,96	
Eisen	0,172	—	—	2,40	Kali
Eisenoxyd	—	—	0,31	—	
Chlor	0,581	—	—	—	
Schwefel	0,239	—	—	—	
Wasser	0,619	—	—	—	
	98,340	100,76	101,58	99,77.	

Nosin. (Nosean.)

Analyse des Nosins vom Laacher-See von Varrentrapp 1., von Withney 2. und 3.

*) Poggendorff's Annal. XLIX, 515 und LXX, 431.

	1.	2.	3.
Kieselerde	35,993	30,52	36,53
Schwefelsäure	9,170	7,66	7,13
Thonerde	32,566	29,54	29,42
Natrum	17,837	23,12	22,97
Kalkerde	1,115	1,09	1,62
Eisenoxyd	—	0,44	—
Eisen	0,041	—	—
Chlor	0,651	0,61	0,61
Wasser und Glühverlust	1,847	1,37	1,37
	99,222	100,34	99,65.

Ittnerit.

Analyse des Ittnerit vom Kaiserstuhl von G. Gmelin 1., von Withney 2.

	1.	2.	
Kieselerde	34,016	35,69	
Schwefelsäure	2,860	4,62	
Thonerde	28,400	29,14	
Natrum	12,150	12,57	
Kali	1,565	1,20	
Kalkerde	7,266	5,64	
Eisenoxyd	0,616	—	
Chlorwasserstoffsäure	0,751	1,25	Chlor
Wasser u. Schwefelwasserstoff	10,759	9,83	
	98,388	100,00.	

Der Ittnerit steht, obwohl durch den geringen Gehalt an Schwefelsäure und durch die Menge des Alkalis ähnlich, doch durch den bedeutenden Gehalt an Wasser und durch die grosse Differenz im Thonerde- und Kalkgehalt zu weit ab, um in nähere Vergleichung gezogen werden zu können. Wenn man seine Mischung als wasserfrei berechnet, so tritt die Differenz noch mehr hervor, da dadurch der Thonerdegehalt bis auf 32,3 p. C. also über die Hälfte grösser sich herausstellt als bei dem fraglichen Mineral.

Vom Hauyn und Nosin ist das Mineral durch den geringen Gehalt an Thonerde und Schwefelsäure unterschieden, aber auch die Berechnung über mögliche Beimengungen erweist seine Eigenthümlichkeit. Berzelius hat schon die Ansicht ausgesprochen, dass Beimengungen von Sodalith bei dergleichen Mineralien sehr wohl möglich seien, und Rammelsberg hat unter dieser Voraussetzung die Analyse des Nosins von Varrentrapp berechnet, indem er vom Chlorgehalte ausgehend nach der von mir gegebenen Formel für den Sodalith ($Na\dot{C}l + \dot{N}a_3\ddot{S}i + 3\ddot{A}l\ddot{S}i$) die betreffende Einmengung dieses Minerals berechnete. Dabei

hat sich herausgestellt, dass nach Abzug des so ausgemittelten Sodaliths der Rest folgende Formel geben würde:

$$\dot{N}a\ddot{S} + (\dot{N}a_3\ddot{S}i + 3\ddot{A}l\ddot{S}i2\ (\dot{N}a\ddot{S}i + 2\ddot{A}l\ddot{S}i)$$

Die Analysen von Withney aber, welche zum Theil nur Spuren von Chlor angeben, führen zu nachstehenden Formeln;

Nosin =

$$\dot{N}a_3\ddot{S}i + 3\ddot{A}l\ddot{S}i + \dot{N}a\ddot{S}$$

Hauyn vom Albanergebirge =

$$\dot{N}a_3\ddot{S} + 3\ddot{A}l\ddot{S}i + 2\dot{C}a\ddot{S}$$

Hauyn von Niedermendig =

$$\dot{N}a_3\ddot{S}i + 3\ddot{A}l\ddot{S}i + \dot{N}a\dot{S},\ 2(\dot{N}a_3\ddot{S}i + 3\ddot{A}l\ddot{S}i + 2\dot{C}a\ddot{S})$$

oder dieser Hauyn wäre eine Verbindung von 1 Mischung Nosin und 2 Mischungen des Hauyn von Albano. Withney vergleicht noch damit den als isomorph angesehenen Sodalith mit der oben angegebenen Formel, die er durch eine neue Analyse der blauen Varietät von Litchfield bestätigt, und es ergeben sich daraus Andeutungen zu einem isomorphen Vertreten von NaCl, $\dot{N}a\ddot{S}$ und $2\dot{C}a\ddot{S}$, worüber weitere Untersuchungen entscheiden müssen.

Wenn es nun auch nichts weiter als eine Hypothese ist, dass der Chlorgehalt der Sulfat-Silicate von eingemengtem Sodalith herrühre, so ist doch klar, dass man zu einer bestimmtern Vergleichung der hierher gehörenden Mineralien gelangt, wenn man bei allen eine solche Berechnung für eingemengten Sodalith vornimmt, als es ohne diese möglich wird, denn nach Abzug des hypothetischen Sodaliths muss sich Uebereinstimmung oder Unterschied der übrig bleibenden Mischung jedenfalls deutlicher herausstellen.

Ich habe daher meine Analyse ebenfalls dieser Berechnung unterworfen und es geben 0,97 Chlornatrium an Sodalith:

Kieselerde	2,93	
Thonerde	2,44	
Natrum	1,48	
Chlornatrium	0,93	
	7,78	Sodalith.

Mit Rücksicht hierauf ergiebt sich die Mischung als bestehend aus:

		Sauerstoff.
Kieselerde	41,13	21,37
Thonerde	15,42	7,22
Eisenoxydul mit etwas Oxydul	2,49	0,74
Manganoxydul	0,86	0,19
Kalkerde	15,48	4,42
Talkerde	2,23	0,86
Natrum	10,06	2,59
Kali	1,30	0,22
Schwefelsäure	4,09	2,39
Sodalith	7,78	—
	100,84.	

Die Bildung von $\dot{N}a\ddot{S}$ in Abzug gebracht, wird der Rest des Sauerstoffs des Natrums 1,79 und die Summe des Sauerstoffs der Basen $\dot{R} = 7{,}48$, die der Basen $\ddot{\dot{R}} = 7{,}96$ und von $\ddot{S}i = 21{,}37$. Wenn man berücksichtigt, dass das Eisen zum Theil als Oxydul enthalten, vielleicht auch etwas Schwefeleisen beigemengt ist, so erscheint das Verhältniss der Sauerstoffmengen von $\dot{R}$ und $\ddot{\dot{R}}$ so nahe gleich, dass es wohl als normal angenommen werden kann. Während nun der Nosin die Formel hat:

$$\dot{N}a\ddot{S} + \dot{N}a_3\ddot{S}i + 3\ddot{A}l\ddot{S}i$$

giebt das fragliche Mineral den Ausdruck

$$\dot{N}a\ddot{S} + 3\left.\begin{matrix}\dot{C}a_3\\ \dot{N}a_3\\ \dot{M}g_3\end{matrix}\right\}\ddot{S}i_2 + 3\ddot{A}l\ddot{S}i$$

Das Mittelglied ist also in beiden Mineralien ein auffallend verschiedenes. Vom Natrumsulphat abgesehen ist die Mischung des Nosins die eines wasserfreien Comptonits (Thomsonit), die Mischung des fraglichen Minerals aber die eines wasserfreien Glottaliths. Will man die Berechnung weiter fortsetzen und aus der Schwefelsäure einen Nosin berechnen, so bleibt eine Mischung, welche sich in die Nähe des Humboldtiliths stellt, aber doch nicht mit ihm übereinkommt.

Aus diesen Gründen dürfte das Mineral als eine eigenthümliche Species angesehen werden und ich benenne sie ***Skolopsit*** *σκόλοψ* Splitter, in Beziehung auf den splittrigen Bruch.

XCVII.

Ueber die Bestimmung des Arseniks mittelst schwefliger Säure.

Von

Prof. *v. Kobell.*

(Aus d. Gel. Anzeigen d. k. bair. Akademie d. W.)

Wöhler hat vor mehreren Jahren das Verhalten der schwefligen Säure zur Arseniksäure in Auflösungen untersucht und gefunden, dass diese bei hinreichend andauernder Einwirkung zu arseniger Säure reducirt wird. Seitdem ist diese Reduction vielfach angewendet worden, um Auflösungen von Arseniksäure durch Schwefelwasserstoffgas zu zersetzen und das Arsenik zu fällen, da der Niederschlag von Schwefelarsenik bei Gegenwart von arseniger Säure leicht erfolgt, während er, wenn Arseniksäure in Auflösung, nur sehr langsam hervorgebracht wird. Da die Reduction der Arseniksäure unter diesen Umständen die Bildung von Schwefelsäure bedingt, so schien mir damit ein Mittel gegeben, den Gehalt einer Flüssigkeit an Arseniksäure bestimmen zu können, woraus sich dann der Gehalt an Arsenik weiter berechnen lässt. Zunächst überzeugte ich mich durch einen Versuch, dass die Reduction der Arseniksäure nicht weiter gehe als zur Umwandlung in arsenige Säure. Es wurde eine Quantität arseniger Säure in Salzsäure aufgelöst und mit chlorsaurem Kali oxydirt und gehörig ausgekocht. In die Auflösung wurde andauernd schwefligsaures Gas geleitet, dann salzsaurer Baryt in Ueberschuss zugesetzt, die Flüssigkeit gekocht, bis kein Geruch von schwefliger Säure mehr bemerkbar war, der Niederschlag filtrirt, und das Filtrat abermals durch schweflige Säure gesättigt und gekocht. Es zeigte sich kein Niederschlag mehr und nur ein leichtes Opalisiren der Flüssigkeit war bemerkbar. Nach einiger Zeit setzte die verdünnte Flüssigkeit arsenigsauren Baryt ab, der sich in Salzsäure auflöste.

Ich stellte nun mehrere quantitative Versuche an und gelangte zu einem sehr befriedigenden Resultate, nachdem ich die zu beobachtenden Vorsichtsmassregeln kennen gelernt hatte. Die möglichen Fehler liegen nämlich darin, dass das Arsenik der Auflösung nicht vollständig zu Arseniksäure oxydirt wurde, oder dass, wenn solches geschehen, der Strom von schwefligsaurem

Gase nicht lang genug durch die Flüssigkeit gegangen, um die Reduction zu arseniger Säure vollständig herzustellen, oder dass durch die Art der Entwicklung unzersetzte Schwefelsäure in die Flüssigkeit gelangt, oder endlich dadurch, dass durch Zutritt der Luft, in der mit schwefliger Säure gesättigten Flüssigkeit etwas Schwefelsäure gebildet wird. Es misslangen mir einige Versuche, wobei die Reduction nicht vollkommen stattgefunden hatte, und man kann annehmen dass für eine Quantität von ungefähr 30 Gran arseniger Säure die schweflige Säure gegen drei Viertelstunden durch die Flüssigkeit streichen muss. Es misslangen auch einige Versuche, wobei ich die mit schwefliger Säure gesättigte Flüssigkeit mit Zusatz von salzsaurem Baryt in einer Glasflasche hermetisch verschloss, und nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hatte, die Flüssigkeit abgegossen und filtrirt wurde. Dabei ist es nicht möglich die Luft so abzuhalten, dass nicht die Quantität der Schwefelsäure zu gross ausfiele.

Bei nachstehendem Verfahren erhielt ich ein gutes Resultat. Die arseniksäurehaltige Flüssigkeit wurde in ein langes, schmales Cylinderglas gegossen und dieses durch einen doppelt durchbohrten Kork so verschlossen, dass die Gasleitungsröhre durch die eine Oeffnung leicht in die Flüssigkeit zu senken war. Die schweflige Säure wurde in einem geräumigen Kolben aus Streifen von metallischem Kupfer mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt und zur Aufnahme übergehender Schwefelsäure wurden zwei Mittelflaschen mit etwas Wasser gebraucht. Nachdem das Gas etwa drei Viertelstunden durch die Flüssigkeit gegangen war, wurde sie sogleich in einen Glaskolben von passender Grösse gegossen, die gehörige Menge salzsaurer Baryt zugesetzt und schnell zum Kochen erhitzt und darin erhalten, bis sich kein Geruch von schwefliger Säure mehr zeigte. Dann wurde Flüssigkeit und Präcipitat in ein Cylinderglas umgegossen, und wie gewöhnlich dekantirt und filtrirt. Man hat dabei nur allenfalls eine Verunreinigung des Niederschlages mit arsenigsaurem Baryt zu befürchten, welchen man aber durch heisse Salzsäure und alsbaldiges Filtriren entfernen kann.

Aus dem erhaltenen schwefelsauren Baryt berechnet man die gebildete Schwefelsäure. Wenn man diese zu schwefliger Säure reducirt berechnet und die erhaltene Zahl von der der Schwefelsäure abzieht, so ist der Rest die Menge des Sauerstoffs,

welchen die Arseniksäure abgegeben hat und woraus diese zu finden ist. Man kann aber eine einfachere Rechnung machen.

Da die stöchiometrische Zahl der schwefligen Säure = 4, und die der Schwefelsäure = 5, so ist $\frac{1}{5}$ der erhaltenen Schwefelsäure die Sauerstoffmenge, welche die arsenige Säure zu Arseniksäure oxydirte oder von dieser an die schweflige Säure abgegeben wurde. Diese Sauerstoffmenge verhält sich zu der ganzen Sauerstoffmenge der aufgelösten Arseniksäure wie 2 : 5, und da $5 = 2 \times 2{,}5$, so ist der fünfte Theil der erhaltenen Schwefelsäure $2\frac{1}{2}$ mal zu nehmen, um den ganzen Sauerstoffgehalt der Arseniksäure zu erfahren, da aber $\frac{1}{5} \times 2\frac{1}{2} = \frac{1}{2}$, so vereinfacht sich die Rechnung dahin, *dass die Hälfte der gefundenen Schwefelsäure den Sauerstoff der gesuchten Arseniksäure angiebt.*

20 Gran arsenige Säure gaben in erwähnter Art behandelt 47,35 schwefelsauren Baryt, welche 16,27 Schwefelsäure enthalten. Die Hälfte davon 8,13 ist der Sauerstoffgehalt der Arseniksäure und bestimmt diese zu 23,32, welche 20,07 arseniger Säure entsprechen. Der kleine Ueberschuss ist offenbar nicht Fehler der Methode.

Wenn man es, wie gewöhnlich der Fall ist, mit Schwefelarsenik zu thun hat, so wird dasselbe mit Königswasser und chlorsaurem Kali oxydirt, die Flüssigkeit eingedampft, allenfalls noch mit Zusatz von etwas Schwefelsäure erhitzt, um alle Salpetersäure auszutreiben, dann mit Salzsäure aufgelöst und mit salzsaurem Baryt die Schwefelsäure gefällt und filtrirt. Das Filtrat wird dann mit schwefliger Säure gesättigt und, wie angegeben, weiter behandelt. Um sicher zu sein, dass die Arseniksäure vollständig desoxydirt worden, kann man durch die vom erhaltenen schwefelsauern Baryt (nach dem Kochen) abfiltrirte Flüssigkeit abermals schweflige Säure streichen lassen, und war die Desoxydation nicht vollständig gewesen, so erhält man noch ein Präcipitat, welches man dem ersten zugefügt.

Wenn der Apparat in einer bequemen Weise eingerichtet ist, so ist das Wesentliche der Operation in einer Stunde vollendet.

Was die Anwendung dieser Methode für die Bestimmung anderer Metalle betrifft, deren höhere Oxyde durch die schweflige Säure auf eine bestimmte Stufe desoxydirt werden, so habe

ich das Verhalten der Chromsäure untersucht. Man erhält aber dabei den schwefelsauren Baryt immer etwas chromhaltig, und es ist deshalb die Methode nicht mit Vortheil anzuwenden.

XCVIII.

Ueber die Mineralspecies mit vicarirenden Mischungstheilen und über die Molecular-Gemenge.

Von

Prof. v. Kobell.

(Aus d. Gel. Anzeigen d. k. baier. Akademie d. W.)

Ich habe im vorigen Jahre eine Abhandlung über die Bestimmung der Mineralspecies mit vicarirenden Mischungstheilen bekannt gemacht, welche von Herrn Prof. Fuchs einige Entgegnungen veranlasst hat. Verschiedene Arbeiten hinderten mich, diese Entgegnungen sogleich zu beantworten; die folgenden Bemerkungen sollen das Versäumte nachholen.

Es handelt sich in der betreffenden Hauptfrage darum, ob Species, in welchen vicarirende oder isomorphe Mischungstheile auftreten, von diesen nur *einen* oder auch mehrere als wesentlich enthalten können. Wird nur das Erste zugestanden, so sind Dolomit, Mesitinspath, Kalktalkchrysolith, Diopsid, Hedenbergit, die meisten Augite und alle bekannten Amphibole keine Species; wird das Letztere zugegeben, so sind nicht allein diese Mineralien Species, sondern je nach der Ausdehnung, die zulässig befunden wird, können es auch noch viele andere sein, die in ähnlichem Verhältniss stehen.

Herr Prof. Fuchs nimmt das Erstere an, die letztere Meinung dagegen ist zur Zeit die allgemeine, jedoch in verschiedenem Sinne. Ich bin ebenfalls der letztern Ansicht, aber nicht unbedingt und mein Aufsatz hatte eben zum Zweck, darzuthun, wie weit man damit, durch Erfahrung und Analogie geleitet, gehen dürfe.

Ich habe recht wohl eingesehen und es auch ausgesprochen,

wie schwer hierin zu urtheilen, konnte aber die Sache durch die Ansicht des Herrn Prof. Fuchs, die ich übrigens jederzeit hoch geehrt habe, doch auch nicht als abgemacht ansehen. So entstand meine Abhandlung.

Vor allen sind es zwei sehr bekannte Mineralien, in welchen zweierlei isomorphe Basen vorkommen, die ich als Species annehme und die auch, mit Ausnahme des Herrn Prof. Fuchs, von allen Mineralogen als solche angenommen sind, nämlich der Bitterkalk oder Dolomit und der Diopsid.

Meine Gründe dafür sind folgende:

1. Kommen diese Mineralien an den verschiedensten Fundorten mit ihren eingenthümlichen Characteren vor, und zeigen in ihren reinen Varietäten vorherrschend eine bestimmte Verbindung gleicher Mischungsgewichte der sie bildenden Carbonate und Silicate.

2. Zeigen sie in ihrem chemischen Verhalten Eigenthümlichkeiten, welche auf eine chemische Verbindung der sie bildenden Gränzglieder hindeuten. Diese sind, dass Krystalle von Bitterkalk mit Salzsäure befeuchtet nicht das Brausen wahrnehmen lassen, wie es dem enthaltenen Kalkcarbonat im isolirten Zustande zukommt, dass aber Dolomit mit einem Ueberschuss dieses Kalkcarbonats das gewöhnliche Brausen allerdings zeigt. Auch wird Kalkspath von kohlensäurehaltigem Wasser leicht angegriffen, während dieses (nach Versuchen von Sukow) mit Bitterspath in Berührung selbst nach 14 Tagen weder eine Reaction auf Kalk-, noch auf Talkerde zeigt. Noch auffallender verhält sich aber der Diopsid, welcher von Salzsäure nicht angegriffen wird, während das enthaltene Kalksilicat, Wollastonit, für sich sogar eine vollkommene Gallerte bildet.

Herr Prof. Fuchs entgegnet auf 1, dass solche Gemische nicht nach bestimmten Verhältnissen gebildet seien, und nur ausnahmsweise bisweilen solchen nahe kommen, was bei dem häufigen Vorkommen mancher nicht auffallen könne, es wäre vielmehr das Gegentheil auffallend. Herr Prof. Fuchs hat dabei wie mir scheint nur den Dolomit im Auge gehabt, dessen Gränzglieder allerdings oft genug vorkommen; mit dem Diopsid verhält es sich aber anders, denn der Wollastonit ist ziemlich selten und das Talksilicat kennt man nur von *einem* Fundorte, es wäre aber doch auffallend, dass dieses Gränzglied so äusserst

selten vorkäme, wenn der Diopsid nichts weiter wäre als eine gemengähnliche Zusammenkrystallisation dieser Gränzglieder, auch ist die Mischung des Diopsids, selbst wie er sich zuweilen in Hochöfen bildet, so constant aus gleichen Mischungsgewichten der Gränzglieder bestehend, dass die Wesentlichkeit der Verbindung noch evidenter als beim Bitterspath sich herausstellt.

Herr Prof. Fuchs fügt ferner bei, dass die Mischungstheile keinen merklichen, chemischen Gegensatz zeigen. Ich habe, diesen Punct betreffend, in der Abhandlung bereits auf die Verbindungen Brongniartin, Barytocalcit und Gaylussit hingewiesen, welchen noch der Polyhallit zugefügt werden kann, wo es an ähnlichem Gegensatze fehlt, die aber Herr Prof. Fuchs selbst als Species annimmt. Da Herr Prof. Fuchs Kalialaun, Natrumalaun und Bittererdealaun zu *einer* Formation stellt, also Kali, Natrum und Bittererde als isomorph genommen werden, so gehören natürlich auch Kalkerde, Eisenoxydul etc. in die Reihe und eben so Baryt, Strontian etc. Es würde nach dem obigen Satze, dass nur *eine* isomorphe Base (oder gleichbedeutender Mischungstheil) in der Species wesentlich sein könne, folgen, dass der bekannte Polyhallit aus drei Species von der Formel $2\dot{R}\ddot{S} + \dot{H}$ oder $\dot{R}\ddot{S} + \frac{1}{2}\dot{H}$ bestünde, der Gaylussit aus zwei Species $\dot{R}\ddot{C} + 3\dot{H}$ und der Barytocalcit aus den bekannten Species Witherit und Kalkspath oder Arragonit, gleichwohl werden diese Mineralien von Herrn Prof. Fuchs als Species angeführt, und der Barytocalcit ausdrücklich eine chemische Verbindung von kohlensaurem Baryt und kohlensaurem Kalk genannt, nämlich von den Gränzgliedern, die Herr Prof. Fuchs selbst als zur Formation der rhombischen Carbonate gehörend angiebt. Von dieser Seite ist also offenbar von ihm zugestanden, dass der chemische Gegensatz solcher Gränzglieder gross genug sei, um sie eine chemische Verbindung bilden zu lassen. Oder giebt es isomorphe Verbindungen, welche weiter solche chemische Verbindungen eingehen können, und andere, die es nicht können? Herr Prof. Fuchs hat wenigstens darüber keine Erklärung gegeben.

Ueberhaupt kann es aber nicht darauf ankommen, ob der Gegensatz merklicher oder weniger merklich ist, wenn er nur überhaupt besteht und das ist nicht zu läugnen.

Aehnlich verhält es sich mit dem weitern Einwurfe, dass chemische Verbindungen der zweiten Ordnung ohne wesentliche Veränderung der Krystallisation nicht in Verbindungen der dritten und vierten übergehen. Ich halte diesen Einwurf für sehr beachtenswerth, gleichwohl kommt es hier darauf an, was man unter wesentlicher Veränderung der Krystallisation versteht, und eine constante Winkeldifferenz, wenn auch nur eine geringe, wie sie genau messende Krystallographen angeben, kann mit Berücksichtigung des Uebrigen in diesem Falle wenigstens mit demselben Recht für wesentlich gelten, als man sie für zufällig nehmen kann. Beim Barytocalcit ist die Differenz in der Krystallisation allerdings bedeutend, wenn man die klinorrhombische Form im Auge hat und wahrscheinlich hat Herr Prof. Fuchs deshalb dieses Mineral als Species gelten lassen, es haben aber Johnston und Miller gezeigt, dass der Barytocalcit auch ganz isomorph mit dem Witherit vorkomme, und damit wird auch dieses Mineral in seiner Art ein Analogon zum Bitterspath, Diopsid etc.

Gegen das eigenthümliche Verhalten, welches ich unter 2. angeführt habe, bemerkt Herr Prof. Fuchs, dass die Eigenschaften solcher Gemische von den Eigenschaften der Gränzglieder nicht in dem Grade abweichen, wie es bei den chemischen Verbindungen der Fall sei. Herr Prof. Fuchs wird aber zugeben, dass die angeführte Abweichung des Diopsids im Verhalten zur Salzsäure wenigstens von dem des Gränzgliedes Wollastonit bedeutend genug sei, wenn auch der Bitterkalk nur eine geringere zeigt, die übrigens als ein Zeichen ihrer Beständigkeit überall in die Characteristik aufgenommen ist.

Herr Prof. Fuchs bemerkt ferner, dass bei dem Zusammenkrystallisiren isomorpher Species die Mischungstheile sich gegen einander nicht ganz indifferent verhalten, sondern der eine gewissermassen seine Eigenschaften auf den andern überzutragen strebe, wie wir es z. B. auch bei den Gemischen von Gold und Silber etc. finden, daher komme es, dass bei den einaxig krystallisirten Körpern sich bei ihrer Mischung die Krystallwinkel etwas ändern nach Massgabe des quantitativen Mischungsverhältnisses, wie dieses Beudant bei den Gemischen von Kalkspath und Magnesit nachgewiesen hat, daher auch, dass Kalkspath, wenn ihm ein gewisses Quantum Magnesit beigemischt ist, nicht

mehr mit Säuren so stark braust, als wenn er davon nichts oder nur sehr wenig enthält etc.

Was die Differenz der Krystallisation betrifft, so bedarf es, wenn man solche, z. B. bei den Gemischen der rhomboëdrischen Carbonate, als wesentlich nicht zugeben will, eben keiner solchen influirenden Potenz eines Mischungsgliedes, um sie zu erklären, denn sie erklärt sich auch wohl dadurch, dass die Ebenen der verschieden-winkligen im Krystallgemenge befindlichen Species für die gleiche Stellung ihrer Hauptaxen nicht vollkommen zusammenfallen können. Vom klinorrhombischen Barytocalcit und seiner Krystalldifferenz kann natürlich nicht die Rede sein, denn sonst hätte ein Verbindungsglied auf das andere übertragen müssen, was es selbst nicht besitzt.

Dass eine auf irgend eine Weise verunreinigte Mischung nicht ganz so die Reaction zeigen kann, wie eine reine, ist natürlich; was aber das hier gemeinte Uebertragen der chemischen Eigenschaften betrifft, so ist unser Wissen darüber noch höchst mangelhaft und bezieht sich nur auf einige Legirungen. Beobachtungen hierüber hat Herr Prof. Pettenkofer mitgetheilt, welche darthun, dass auf gewöhnliche Weise kleine Mengen Silber von Gold nicht geschieden werden können, er hat ferner gezeigt, dass aus einer Legirung von einem Theil Platin und vier Theilen Blei das Blei nicht vollständig durch Salpetersäure extrahirt werden kann, und andrerseits weiss man, dass aus einer Legirung von Silber und Platin bei Behandlung mit Salpetersäure sich mit dem Silber auch etwas Platin auflöst. Alle diese Beobachtungen betreffen aber nur ganz kleine Mengen der chemisch alterirten Metalle, und lassen keine Vergleichung zu mit dem Verhalten des Diopsids, weder in Rücksicht auf die Qualität der Substanz noch in Beziehung auf die Quantität des als alterirt angenommenen Antheils. Es ist also damit nur eine Möglichkeit beigezogen, gegen welche die der chemischen Verbindung besagter Gränzglieder gewiss nicht zurücksteht.

Endlich führt Herr Prof. Fuchs noch an, dass jede Species ein abgeschlossenes Ganzes bilde und keine durch Zwischenglieder in eine andere übergehen kann. Damit bin ich vollkommen einverstanden und ersehe aus dieser Angabe nur, dass Herr Prof. Fuchs die von mir aufgestellten Abtheilungen, die ich Mittel- und Zwischenglieder genannt habe, lediglich um meine

Entwickelungen zu ordnen, für Uebergangsstufen der Gränzspecies genommen hat, was ich keineswegs so genommen wissen wollte. Gerade weil das Bestehen solcher Uebergänge meine Ansicht nicht ist, suchte ich mit den angeführten Gründen zu unterstützen, dass zwischen jenen Gränzspecies noch *bestimmte* Verbindungen liegen, ein Bemühen, dessen ich gänzlich überhoben gewesen wäre, hätte ich Uebergänge annehmen wollen.

Hiermit glaube ich Punct für Punct das Wesentliche erwidert zu haben, was mir von Hrn. Prof. Fuchs entgegnet wurde und ohne im Geringsten meineAnsicht für die bessere zu halten, glaube ich doch gezeigt zu haben, dass sie nicht minder wie die gegentheilige ihre guten Gründe habe. —

Alles Uebrige in meiner Abhandlung ist Consequenz des eben Angeführten und was den Umstand betrifft, dass ich die Formationen des Herrn Prof. Fuchs für die eigentlichen mineralogischen *Genera* genommen habe, wie auch G. Rose, so habe ich die Gründe dafür in meinen Grundzügen der Mineralogie auseinander gesetzt. Es war also nicht bloss darum zu thun, sie lieber *Genera* zu nennen, denn sie stehen diesen gewiss sehr nahe, und will man die *Gleichartigkeit* in Krystallisation und Mischung für die Species in Anspruch nehmen, wie dieses auch Herr Prof. Fuchs thut, so wird man, um consequent zu verfahren, auch die das *Genus* begründende *Aehnlichkeit* auf Krystallisation und Mischung zu beziehen haben und so gelangt man fast nothwendig zu den Formationen.

Im Uebrigen bin ich mit Herrn Prof. Fuchs darin ganz einverstanden, dass die bei solchen Species als unwesentlich anzuerkennenden Mischungsantheile keine gewöhnlichen Einmengungen seien. Sie sind in der Masse in derselben feinen Vertheilung enthalten wie Salzgemische in wässriger Auflösung, wie Zink- und Eisenvitriol im Kupfervitriol, wenn sie mit ihm zusammenkrystallisiren. Ohne daher in eigentlicher chemischer Verbindung zu sein, finden sie sich in jedem Theile des Krystalls, der sie enthält, in gleicher Menge, was bei den gewöhnlichen Mengungen nicht der Fall ist. Es dürfte zweckmässig sein, diese Art von Gemengen auch unterscheidend zu bezeichnen und ich möchte dafür die Benennung *Molecular-Gemenge* vorschlagen, denn sie bestehen aus kleinsten Theilen der Masse.

Diese Annahme steht aber der Anerkennung der erwähnten Species nicht entgegen und wenn ich bei einer Mischung, in welcher vorherrschend gleiche Mischungsgewichte von kohlensaurer Bittererde und von kohlensauerm Kalk, jedoch mit einem kleinen Ueberschuss des letztern vorkommen, annehme, dass das Ganze wesentlich aus *Bitterkalk* mit etwas molecular eingemengtem Kalkspath bestehe, so scheinen mir nach dem eben Gesagten dafür eben so gute Gründe vorhanden, als wenn Herr Prof. Fuchs annimmt, dass das Ganze ein regelloses Moleculargemenge von Kalkspath und Magnesit sei.

XCIX.

Ueber die Zusammensetzung der Milch zu verschiedenen Zeiten des Melkens, und über den Nutzen des fractionirten Melkens für die Buttererzeugung.

Von

Julius Reiset.

(Annal. de chim. et de phys. XXV, 28.)

Es ist allgemein anerkannt, dass die Milch, je nachdem sie im Anfange oder gegen das Ende des Melkens aufgefangen wurde, verschiedene Eigenschaften zeigt. Parmentier und Deyeux scheinen die ersten gewesen zu sein, welche diese Beobachtung machten; sie drücken sich über diesen Gegenstand in ihrem Buche folgendermassen aus:

„In Folge der von uns gemachten Beobachtungen, dass zwischen den ersten und letzten Antheilen der Milch von einer und derselben Melke, ein beträchtlicher Unterschied stattfindet, muss man einsehen, wie unrichtig der Gebrauch ist, eine und dieselbe Kuh zum Gebrauch mehrerer Individuen zu benutzen.

Nehmen wir drei Patienten an, welchen der Arzt Eselsmilch in der Dosis von acht Unzen des Morgens zu trinken verordnet hätte, und diese Quantität würde die Eselin bei jeder Melke liefern können. Führt man die Eselin von einem Patienten nach dem

andern, so versteht es sich von selbst, dass der erste Kranke die serumhaltigste Milch erhalten wird, während der letzte nur Rahm erhält."

Neuerdings haben Quevenne und Donné, unabhängig von einander, Instrumente erfunden, mit welchen man ziemlich schnell die Menge der Milch und besonders den Antheil des darin enthaltenen Rahms bestimmen kann.

Péligot endlich gab in einer Abhandlung über die chemische Zusammensetzung der Eselsmilch (*Annal. de chim. et de phys. LXII, 437*) zuerst eine in Zahlen ausgedrückte Analyse. Die Milch einer Melke wurde nach neunstündigem Rasten in drei verschiedenen Portionen aufgefangen. Die Analyse dieser drei Antheile gab:

Butter	0,96	1,02	1,52
Milchzucker	6,50	6,48	6,45
Caseïn	1,76	1,95	2,95
Feste Substanzen	9,22	9,45	10,92
Wasser	90,78	90,55	89,08
	100,00	100,00	100,00.

Zur Vervollständigung unserer Kenntniss eines so sonderbaren physiologischen Phaenomens stellte ich vielfache Analysen an.

Die Versuche erstreckten sich auf die Milch von zwei Kühen, die während des Tages weideten und bei der Nacht in den Stall zurückkehrten, ohne dann noch Futter zu erhalten.

In die Schaale, die zum Abdampfen im Wasserbade diente, liess ich direct aus dem Euter ungefähr zwanzig Grm. Milch zur Analyse fallen. Der Rückstand wurde nach dem Trocknen bei 100° gewogen.

Kuh No. 1.

Datum des Melkens.	Stunde des Melkens.	Zeit nach dem letzt. Melken.	Milch, im Anf. des Melkens.	Milch gegen d. Ende d. Melkens.		Gew. d. Productes einer Melke.	Bemerkungen.
1843.	St. M.	St. M.	p. C. Räckst.	p. C. Rückst.	Im Mittel.		
16 October	6 — Früh	12 —	9,33	16,04	12,68	4940	Die Kuh No. 1 lieferte in 24 Stunden im Mittel 12,500 Gramm Milch, die Kuh No. 2 nur 10250 Gramme.
27 „	7 — Früh	12 —	9,90	15,75	12,87	4840	
31 „	7 — Früh	12 —	9,00	17,80	13,86	4200	
29 „	6 30 Abends	11 30	10,41	21,30	15,85	4570	
31 „	6 30 Abends	11 30	9,62	19,07	14,34	4100	
28 „	6 30 Abends	6 —	13,30	16,30	14,80	2000	
26 „	6 30 Abends	6 —	12,80	16,06	14,43	2540	
25 „	12 — Früh	5 —	11,49	17,70	14,60	2600	
27 „	12 — Früh	5 —	12,00	21,20	16,60	2695	
1 November.	12 — Früh	5 —	13,60	18,50	16,05	2355	
30 October.	4 — Abends	4 —	17,19	16,93	17,06	1320	
1 November	4 — Anends	4 —	15,28	14,73	15,00	1240	
30 October	6 30 Abends	2 30	14,60	13,33	13,86	425	
1 November	6 30 Abends	2 30	12,84	13,08	12,86	530	
1844.							
20 September	2 15 Abends	1 15	13,65	13,89	13,77	650	
20 „	3 30 Abends	1 15	11,65	11,89	11,77	60	
20 „	5 — Abends	1 30	10,96	—	—	20	
20 „	6 30 Abends	1 30	10,86	13,33	12,10	Normal.	

Kuh No. 2.

1843							Beide Kühe wurden gewöhnlich Früh 6 Uhr, Mittags und 6 Uhr Abends gemolken
3 November	7 — Früh	12 30	11,01	17,63	14,32	4465	
2 „	6 30 Abends	6 30	73,15	17,29	15,22	2210	
3 „	12 — Früh	5 —	14,37	18,93	16,65	2120	
3 „	6 30 Abends	5 —	13,20	17,50	15,35	2040	
3 „	1 30 Abends	1 30	18,34	16,33	17,33	80	
1844.							
20 September	12 — Früh	5 —	10,96	13,14	19,20	Kuh No. 1.	
17 „	15 — Früh	5 —	12,13	13,72	20,00	Kuh No. 2.	

Aus den in vorstehenden Tabellen verzeichneten Resultaten geht hervor, dass die gegen das Ende der Melke aufgefangene Milch besser als die am Anfange aufgefangene ist. Es ist jedoch zu bemerken, dass diess nicht fortwährend der Fall ist, man bemerkt diesen Unterschied nur dann, wenn die Milch länger als vier Stunden im Euter blieb. Melkt man alle zwei Stunden oder noch schneller, so bleibt die Zusammensetzung der Milch dieselbe, während der ganzen Dauer des Melkens. Diese wiederholten Melkungen sind aber nicht normal, und die Kuh lässt sich nur widerstrebend melken.

Die angeführten Thatsachen scheinen zu beweisen, dass die fette Substanz, welche die Ursache aller dieser Differenzen ist, sich in dem Kuheuter, eben so wie in einem unthätigen Gefässe abscheidet. Diese Ansicht findet darin eine Stütze, dass der Antheil Butter, der sich in der letzten Portion Milch befindet, um so grösser ist, je mehr Zeit seit dem letzten Melken verstrich.

Analysirt man Milch ungefähr von der Mitte des Melkens, so findet man ihre Zusammensetzung im Allgemeinen sich der im Anfange derselben Melke aufgefangenen nähernd. Ein letzter aber wohl zu beachtender Umstand ist endlich der, dass die Milch der Kühe bedeutend variirt, je nachdem sich dieselben auf der Weide und fortwährend im Grünen aufhalten, oder bei eintretender Nacht in den Stall, ohne daselbst Futter zu erhalten, zurückgebracht werden. In dem erstern Falle ist der Einfluss der Nahrungsmittel so schnell wirkend, dass die Milch weit besser ausfällt, als im zweiten Falle. Man verliert demnach, wenn man mit dem Melken, nach verzehrtem Futter, zögert.

Die Behandlung des Rückstandes mit Aether zeigt, dass die so bedeutende Abweichungen nur von der Futtersubstanz abhängig sind. Der in Aether unlösliche Theil ist fast immer der nämliche; bestimmt man den Stickstoff und die Salze in den Rückständen, die so verschiedenen Ursprungs sind, so findet man fast constante Zahlen. Die Analyse hat mithin die Beobachtung von Donné bestätigt, nach welcher der fette, in Form von Kügelchen suspendirte Körper allein das spec. Gew. der Milch bedingt, nach dem Abscheiden desselben bemerkt man, dass die Dichte der abfiltrirten Milch nicht merklich variirt, obgleich die Milch vor dem Filtriren die grösste Verschiedenheit zeigen konnte.

Trockner Rückstand in 100 Th. Milch.	In Aether lösliche Theile; Fettsubstanz.	In Aether unlösliche Theile. Milchzucker, Casein und Salze.	Stickstoffgehalt in 100 mit Aether ausgezogenen Theilen.	Salze auf 100 Th. des mit Aether ausgezogenen Rückstandes	Beobachtungen.
9,9	1,8	8,1	—	—	Kuh 1.
15,85	6,6	9,25	—	—	„
9,90	0,8	9,1	—	—	„
17,82	9,60	8,22	—	—	„
10,41	1,07	9,34	6,36	0,71	„
21,30	13,20	8,10	6,28	0,80	„
12,00	3,30	8,70	5,88	0,75	„
21,20	13,10	8,10	6,09	0,84	„
13,60	5,23	8,37	—	—	„
18,50	10,70	7,80	—	—	„
17,19	9,70	7,49	—	—	„
16,93	8,60	8,33	6,69	1,11	„
11,01	2,20	8,81	5,32	—	„
17,63	9,70	7,93	6,26	0,74	„
13,20	4,40	8,80	6,42	0,63	„
17,50	9,10	8,40	5,70	0,70	„
13,15	4,30	8,85	5,96	—	„
17,29	8,80	8,49	—	—	„
14,60	7,20	7,40	—	—	„
13,33	7,20	6,23	—	—	„
15,28	4,90	10,38	—	—	„
14,73	5,10	9,63	—	—	„
12,84	4,90	7,94	—	—	„
13,08	4,30	8,78	—	—	„
9,62	1,22	8,40	6,34	0,75	Kuh 2.
19,07	11,20	7,87	6,11	0,74	„
14,37	5,90	8,47	5,92	0,77	„
18,93	10,50	8,43	6,00	0,77	„

Die Frauenmilch zeigt in der Zusammensetzung ebenfalls merkliche Verschiedenheiten, je nachdem sie vor oder nach dem Säugen des Kindes aufgefangen wurde.

Frauenmilch.

Datum d. Versuches. 1843.	Milch v. d. Säugen d. Kindes. Trockner Rückstand. p. C.	Milch n. d. Säugen d. Kindes. Trockner Rückstand. p. C.	Im Mittel.	Seit d. letzten Stillen verfl. Zeit. St.	Min.	Zeit d. Aufsammlens d. Milch zum Versuch. St.	Min.	
8. November	10,58	12,93	11,8	10	30	8	30	Früh
8. „	10,81	12,32	11,5	8	30	5	00	Abends
10. „	12,78	15,52	14,0	5	30	5	30	„
10. „	12,18	15,41	13,8	4	00	9	30	„
9. „	13,46	14,57	14,0	1	30	7	30	„

Die zu der in vorstehender Tabelle verzeichneten Analysen angewendete Milch war die einer siebenundzwanzigjährigen, seit eilf Monaten entbundenen Amme, die ihr fünftes Kind säugte.

Es ist zu bemerken, dass nach längerem Verweilen in den Absonderungsorganen, die Frauenmilch etwas geringer ist. Die Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der Frauenmilch müssen auschliesslich der Fettsubstanz zugeschrieben werden; eben so wie bei der Kuhmilch bleiben der in Aether unlösliche Theil, der Stickstoff und die Salze so ziemlich in demselben Verhältniss.

Frauenmilch.

Trockner Rückstand in 100 Theilen Milch.	In Aether lösl. Theil Fettsubstanz.	In Aether unlösl. Th. Milchzucker, Kasein und Salze.	Stickstoff in 100 Th. des durch Aether ausgezogenen Rückstandes.	Salze in 100 Th. des durch Aether ausgezogenen Rückstandes.
10,58	2,0	8,58	1,52	0,98
12,93	1,9	11,03	—	—
10,81	3,3	7,51	1,89	—
13,32	4,1	8,22	1,85	1,1
13,46	4,9	8,56	1,58	—
14,57	6,1	8,47	2,11	—
12,78	3,9	8,88	2,00	—
15,52	7,4	8,12	—	—
12,18	3,3	8,88	—	—
15,41	7,0	8,41	—	—

Wenn die Lage und Beschaffenheit des Kuheuters die Annahme, dass sich Fettsubstanz auf der Oberfläche ansammelt und zuletzt entweicht, rechtfertiget, so kann eine solche Interpretation in Bezug auf die Frau nicht ausgedehnt werden. Diese Eigenthümlichkeit verdient indess von den Physiologen beachtet zu werden.

Nutzen des fractionirten Melkens für die Butterfabrikation.

Die Abscheidung der Fettsubstanz in dem Kuheuter ist ein Factum, das von der Landwirthschaft nicht unbeachtet gelassen werden darf. Es räth uns natürlicherweise, die letzten Portionen des Melkens zu dem Buttern aufzubewahren.

Folgende Versuche zeigen, dass man bei Befolgung dieses Verfahrens zweimal mehr Butter aus derselben Quantität Milch erhalten kann.

Diese Methode des fractionirten Melkens würde deshalb besonders da anzuwenden sein, wo die möglichst grösste Ausbeute an Milch und Butter erlangt werden soll.

Die Kuh No. 1.

1. Vom 21. bis zum 28. August (inclusive) lieferte diese Kuh 106056 Gramme Milch, welche 4850 Grm. gewaschene und nicht zerlassene Butter oder in 100 Theilen Milch 4,57 Theile lieferten.

2. 62415 Gramme Milch, vom 6.—10. September (inclusive), gaben 2870 Grm. Butter, entsprechend 4,5 p. C.

Wendet man also Kuhmilch zu Buttererzeugung an, so erhält man von 100 Theilen Milch 4,5 Theile Butter.

3. Gewicht der vom 27. September bis zum 3. October aufgefangenen Milch 79025 Grm.

Milch der letzten Portion, bei fractionirtem Melken bei Seite gesetzt 18765 Grm.

Erhaltene Butter 1245 Grm.

Entsprechend 6,63 p. C. der angewendeten Milch.

4. Gewicht der vom 4. October bis zum 7. October (inclusive) aufgefangenen Milch 42835 Grm.

Milch der letzten Portion, bei fractionirtem Melken bei Seite gesetzt 8565 Grm.

Erhaltene Butter 721 Grm.

Entsprechend 7,53 p. C. der angewendeten Milch.

5. Gewicht der vom 8. October bis zum 15. October (inclusive) aufgefangenen Milch 85850 Grm.

Milch der letzten Portion, bei fractionirtem Melken bei Seite gesetzt 12495 Grm.

Erhaltene Butter 1050 Grm.

Entsprechend 8,4 p. C. der angewendeten Milch.

C.

Methode zur Bestimmung der Blutmenge im Organismus.

(Ber. a. d. Mittheilungen von Freunden d. Naturw. in Wien. Bd. 3.)

Herr Dr. Weiss aus Ungarn machte einige Mittheilungen bezüglich der quantitativen Blutverhältnisse im thierischen Organismus. Nachdem er die früheren von Haller, Herbst, Valentin, Vogel und Dumas empfohlenen Methoden kritisch beleuchtet, und das äusserst Schwankende unserer bisherigen Kenntniss nachgewiesen, setzte er die von ihm entdeckte Untersuchungsweise auseinander, welche darin besteht, dass er einem beliebigen Thiere etwas Blut entzieht, um dessen procentischen Eisengehalt zu bestimmen, darauf das ganze Thier einäschert und aus dem Eisengehalte der Gesammtasche die Blutmenge des Thieres berechnet. Die beiden zu erhebenden Einwände, dass ausser dem Blute auch noch andere thierische Materien eisenhaltig sind, so wie, dass der Eisengehalt der entzogenen Blutportion insofern nicht als ganz sichere Basis der Berechnung dienen kann, als seine Menge in den verschiedenen Gefässen variirt, widerlegte er durch die genaueste Schätzung der hier in Betracht kommenden Momente. Weiss hofft demnach, dass die von ihm zu gewinnenden Resultate weit exacter sein werden als diejenigen, die wir bisher besitzen. Ein weiterer Vorzug seiner Methode besteht darin, dass sie erstens nicht nur bei Thieren, sondern auch beim Menschen, und zweitens nicht allein zur Bestimmung der gesammten Blutmenge, sondern zugleich jener der einzelnen Organe Anwendung findet. Schliesslich spricht Weiss im Namen der Wissenschaft seinen tiefsten Dank dem Freiherrn v. Rothschild aus für die preiswürdige Munificenz, mit welcher derselbe die nicht unbedeutenden Mittel zur Ausführung dieser für die Theorie und Praxis der Heilkunde so wichtigen Versuchsreihen bewilligt hat.

CI.

Ueber neutrales schwefelsaures Aethyloxyd und dessen Zersetzungsproducte mit Wasser.

Wetherill stellte (Annal. d. Chem. und Pharm. LXVI, 117) diese Verbindung dar, indem er wasserfreien Aether mit wasserfreier Schwefelsäure, durch langsames Erhitzen von Nordhäuser Vitriolöl erzeugt, zusammenbrachte. Die entstandene dicke Flüssigkeit wird mit ihrem gleichen Volumen Aether und der vierfachen Menge Wasser geschüttelt. Die obere Schicht ist das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd, es wird mit Kalkmilch geschüttelt, hierauf mit Wasser gewaschen, filtrirt, und der Aether abdestillirt. Das in der Retorte zurückbleibende Oel wird mit Wasser gewaschen, das anhängende Wasser darauf mittelst Filtrirpapier entfernt und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Es stellt in reinem Zustande eine ölartige Flüssigkeit von scharfem, brennendem Geschmacke und pfeffermünzölartigem Geruche dar; auf Papier macht es Fettflecke, die nach einiger Zeit vollkommen verschwinden. Das spec. Gew. = 1,120. Es lässt sich nur mit der grössten Vorsicht unzersetzt destilliren. Chlor zersetzt diese Verbindung in der Kälte nicht. Schwefelwasserstoff ist in der Kälte ebenfalls ohne Einwirkung. Kaliumsulfhydrat zersetzt es in Mercaptan und schwefelsaures Kali. Die Analyse dieses Körpers führte zu der Formel:

$$C_4H_5O + SO_3.$$

Mit Wasser erhitzt, verschwindet der ölartige Körper und man erhält eine saure Lösung, welche beim Kochen Alkohol abgiebt. Mit Baryt erhält man drei verschiedene Barytsalze. Während das schwere Weinöl, welches dem neutralen schwefelsauren Aethyloxyd ähnelt, mit Wasser, Schwefelweinsäure und einem Kohlenwasserstoff, das sogenannte leichte Weinöl giebt, liefert nach des Verf. Untersuchung das schwefelsaure Aethyloxyd als Zersetzungsproducte Isäthionsäure, Schwefelweinsäure und Alkohol und ausserdem eine geringe Menge von Aethionsäure, welche letztere augenscheinlich als secundäres Zersetzungsproduct auftritt.

Folgende Gleichung erklärt die Zersetzung:

$$4(SO_3, C_4H_5O) + 4H_5O = \underbrace{2SO_3, C_4H_6O_2}_{\text{Isäthionsäure}} + \underbrace{2SO_3, C_4H_5O, HO}_{\text{Schwefelweinsäure}} + \underbrace{2C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}}$$

CII.

Ueber das Flavin, ein neues sauerstoffhaltiges Alkaloïd.

Von

Laurent und ***Chancel.***

(Compt. rend. des travaux de chimie I, 115.)

Zur Darstellung des Flavins wird das Product der trocknen Destillation des benzoësauren Kalkes, das vorher von Benzin und den letzten Destillationsproducten gereinigt worden ist, mit rauchender Salpetersäure behandelt. Nach mehrstündigem Sieden wird die Masse mit Wasser verdünnt, wodurch sich ein dickes, gelbes Oel abscheidet, das nach dem Erkalten zum Theil flüssig bleibt, zum Theil aber auch zu einer weichen, harzigen Masse erstarrte, die selbst nach Verlauf einiger Tage nicht krystallinisch wurde. Die Salpetersäure wurde abgegossen, der ölige Rückstand mit Alkohol gewaschen und zu demselben etwas Aether gesetzt. Derselbe wurde vollständig gelöst und erstarrte nach vier und zwanzig Stunden zu einer gelben Krystallmasse, die mit einem Gemenge von Alkohol und Aether verdünnt und dann auf ein Filter gebracht wurde, auf welchem die krystallinische Substanz zurückblieb. Sie besteht aus einem Gemenge mehrerer Substanzen, die selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether nicht vollständig getrennt werden können.

Das Gemenge wurde in der Kälte mit einem Gemisch von Ammoniumsulfhydrat, Alkohol und Aether behandelt, wodurch der grösste Theil aufgelöst wurde; nach vier und zwanzig Stunden war das Gefäss mit Nadeln von Flavin angefüllt. Diese Nadeln wurden auf ein Filter gebracht, mit Chlorwasserstoffsäure behan-

delt und von neuem filtrirt, um den Schwefel und die fremden Körper abzuscheiden. Die Lösung wurde mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die mit Alkohol verdünnte Lösung nach dem Erhitzen bis zum Sieden mit Ammoniak neutralisirt. Das Flavin krystallisirte nach dem Erkalten in feinen Nadeln heraus.

Die Nadeln sind entweder farblos oder blassgelb gefärbt, in Wasser fast unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Mit festem Kali erhitzt, entwickelt das Flavin ein Oel mit alkalischen Eigenschaften, das sich in Säuren löst.

Die Analyse des Flavins gab 73,1 Kohlenstoff, 5,9 Wasserstoff, 13,5 Stickstoff. Diese Resultate stimmen mit der Formel

$$C_{26}H_{12}C_2O_2.$$

Diese Zusammensetzung zeigt, dass das Flavin das Resultat der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf einen untersalpetersäurehaltigen Körper ist, dessen Zusammensetzung

$$C_{26}H_8(NO_4)_2O_2$$

ist.

In der That hat man:

$$C_{26}H_8(NO_4)_2O_2 + 12SH = C_{26}H_{12}N_2O_2 + 8HO + 12S$$

Der Körper $C_{26}H_8(NO_4)_2O_2$ hat aber die Zusammensetzung des zweifach Nitro-Benzophenons.

Das chlorwasserstoffsaure Flavin ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt in länglichen Schuppen; in Alkohol ist es etwas weniger löslich, es ist daher vortheilhaft, diesen Körper aus letzterer Flüssigkeit krystallisiren zu lassen. Bei der Destillation zersetzt sich diese Verbindung und giebt einen voluminösen Rückstand von Kohle, und ein geringes, weisses, pulverförmiges Sublimat.

Bei dem Mengen von chlorwasserstoffsaurem Flavin mit Platinchlorid, bildet sich, wenn beide Lösungen nicht zu sehr verdünnt sind, allmählich ein gelber und pulverförmiger Niederschlag. Derselbe besteht aus Flavin-Platinchlorid. Das bei 150° getrocknete Salz hinterliess beim Glühen 31,4 p. C. Platin. Diese Zahl entspricht der Formel

$$(C_{52}H_{24}C_4O_4,\ 2(H_2Cl_2,\ PtCl_2)\ \text{oder}$$
$$C_{26}H_{12}N_2O_2,\ 2(ClH,\ PtCl_2)$$

Diese Formel erfordert 31,43 p. C. Platin; sie ist in so fern merkwürdig, als sie nicht halbirt werden kann, sie zeigt daher augenscheinlich die Existenz von Bi-Platinchloridverbindungen. *)

Wenn man benzoësaures Ammoniak über erhitzten Baryt,

*) Es bezieht sich diese Bemerkung nur auf die Formel $C_{13}H_{12}N_2O_2$ $(2ClH,\ PtCl_2)$ nach Laurent und Gerhardts Bezeichnungsweise, welche in obiger Abhandlung, so wie alle übrigen Formeln, in die bei uns gebräuchliche übertragen worden ist. Anm. d. Uebers.

der sich in einer Röhre befindet, leitet, so wird letzterer rothglühend und es geht *Benzoënitryl* über, so wie eine geringe Menge einer festen, krystallinischen Substanz. Man reinigt dieselbe durch Destillation und Krystallisiren aus Alkohol, und erhält auf diese Weise einen Kohlenwasserstoff in farblosen Schuppen, der sich ohne Zersetzung verflüchtigen lässt, und einen angenehmen rosenähnlichen Geruch zeigt. Dieser Kohlenwasserstoff gab bei der Analyse 93,9 Kohlenstoff und 6,4 Wasserstoff. Diese Zahlen entsprechen so ziemlich der Zusammensetzung des Naphthalins (93,75 Kohlenstoff und 6,25 Wasserstoff), obgleich beide Substanzen nicht identisch sind. Der neue Kohlenwasserstoff sublimirt nicht wie das Naphthalin und giebt mit Brom eine krystallisirte Substanz.

Wir glauben, dass dieser Kohlenwasserstoff derselbe ist, der schon von Péligot bei der trocknen Destillation des benzoësauren Kalkes erhalten und von diesem Chemiker für Naphthalin gehalten worden ist.

Anm. d. Redaction der Compt. rendus. Chancel theilt uns eben die merkwürdige Thatsache mit, dass das Flavin nichts anderes, als das Carbanilid oder Anilin-Harnstoff sei. Das Nähere hierüber wird im nächsten Hefte folgen.

CIII.

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Ammoniumplatinchlorid.

Von

Laurent und ***Gerhardt.***

(Compt. rend. des travaux de Chimie I, 113.)

Es ist bekannt, dass, wenn man Ammoniumplatinchlorid mit concentrirtem Ammoniak digerirt, dasselbe sich löst und eine fast farblose Lösung giebt. Wir stellten mit diesem Producte einige Versuche an. Alkohol fällt daraus weisse Flocken in reichlicher Menge, die zu einer blassgelben, harzähnlichen, sehr löslichen Masse eintrocknen. Die weingeistige Flüssigkeit enthält viel Salmiak, es ist deshalb nothwendig, das getrocknete Harz mit siedendem Alkohol zu behandeln.

Das bei 160° getrocknete Harz gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,885 Grm. gaben nach dem Glühen 0,493 Platin.

0,300 Grm. mit Kali geschmolzen, mit Salpetersäure gesättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd gesättigt, gaben 0,269 Chlorsilber.

0,300 Grm. mit Kupferoxyd geglüht, gaben 0,085 Wasser.

0,400 Grm. mit Kupferoxyd geglüht, gaben 52 Kubikcentimeter Stickstoff bei 15° Temperatur und 760 Millimeter.

II. 0,449 Grm. einer anderen Darstellung gaben 0,258 Platin.

III. 0,500 Grm. einer dritten Darstellung gaben 0,286 Platin.

0,395 Grm. von der vorstehenden Darstellung gaben 0,322 Chlorsilber.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Platin	57,9	57,4	58,2
Chlor	22,4	—	20,4
Wasserstoff	3,1	—	—
Stickstoff	15,0	—	—

Diese Zahlen nähern sich der Formel:

$$PtClN_2H_5.$$

Nach dieser Formel würde sich das Harz einfach durch Ausscheiden von ClH auf Kosten des Ammoniumplatinchlorids und des Ammoniaks bilden:

$$NH_4Cl, PtCl_2 + NH_3 = 2ClH + ClN_2PtH_5.$$

In der That hat man:

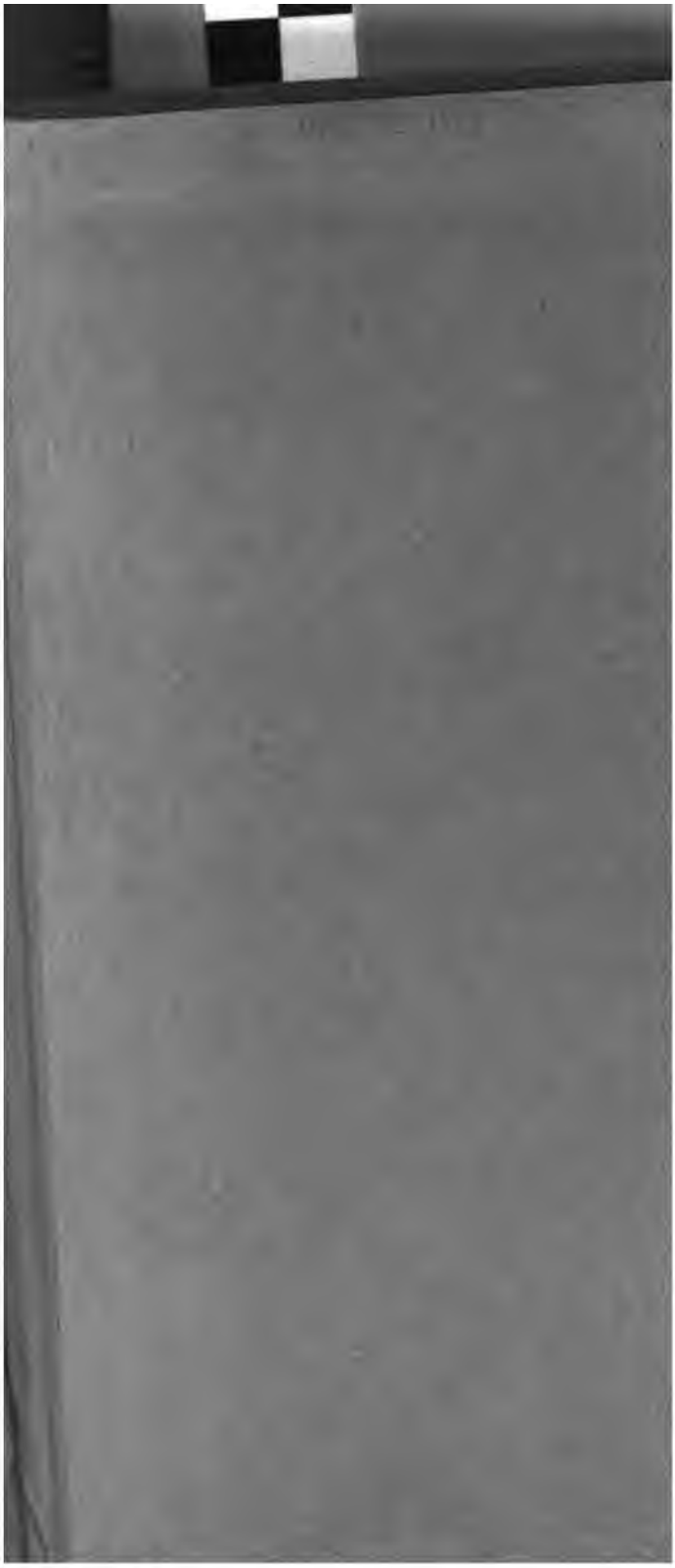
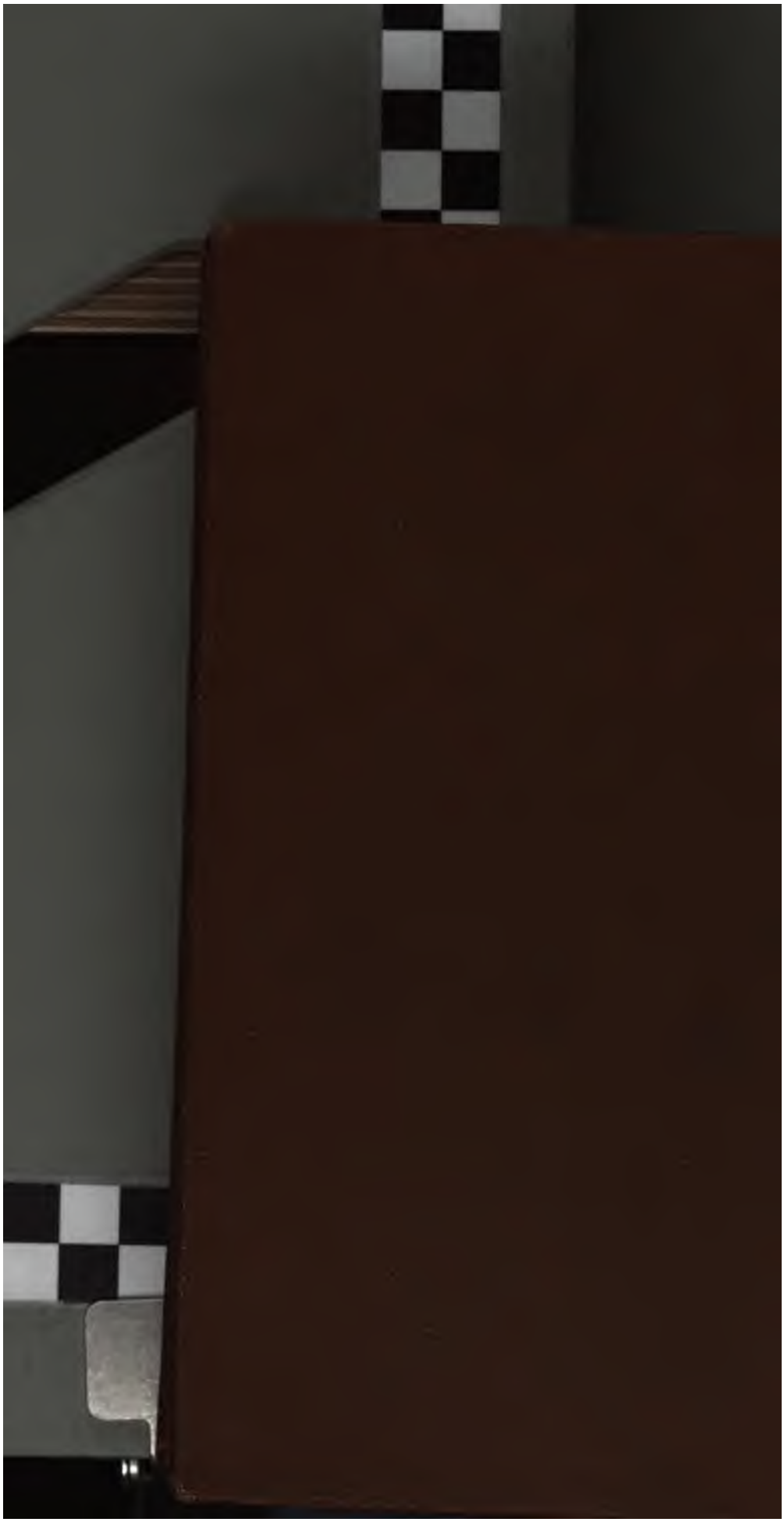
Pt	99	58,8
Cl	35,5	21,4
N_2	28	16,0
H_5	5	2,9
	167,5.	

Die dem Versuche unterworfene Substanz war übrigens nicht absolut rein; wenn man sie bis auf 160—210° erhitzt, so gehen Spuren von Wasser und Ammoniak und über dieser Temperatur Chlorwasserstoffsäure fort, wodurch sie unlöslich wird. Es war nicht möglich, diesen Körper in regelmässiger Form zu erhalten, deshalb konnte die Untersuchung nicht erweitert werden. Wir wiesen nach, dass dieser Körper die Auflösung des oxalsauren, schwefelsauren und kohlensauren Ammoniaks weiss fällt; diese Niederschläge gaben uns aber bei der Analyse keine constanten Resultate und keine derselben konnte im krystallinischen Zustande erhalten werden. Das mit kohlensaurem Ammoniak erzeugte Product entwickelt in Berührung mit Säuren, Kohlensäuregas. Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in der Harzlösung einen Niederschlag, der ein Gemenge von Chlorsilber und einem andern in Wasser unlöslichen Platinsalz zu sein scheint.

Was auch die Zusammensetzung dieser Niederschläge sein möge, scheint es doch nachgewiesen zu sein, dass das Harz die Chlorverbindung einer Art Alkali, ähnlich der von Gross und Reiset beschriebenen Verbindung sei.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY
REFERENCE DEPARTMENT

This book is under no circumstances to be taken from the Building

Form 419